



OLEFIN HYDROXYLATION USING CARRIED OSMIUM CATALYST

Patent number: JP59027840
Publication date: 1984-02-14
Inventor: ROBAATO SHII MAIKERUSON; RICHIIYAADO JII
OOSUCHIN; DONARUDO EI HOWAITO
Applicant: EXXON RESEARCH ENGINEERING CO
Classification:
- **international:** B01J23/58; B01J27/08; B01J31/20; B01J31/22;
B01J31/24; C07C29/48; C07C31/20; C07C35/02
- **european:** B01J31/20; C07C29/04; C07C31/20
Application number: JP19830128704 19830714
Priority number(s): US19820397997 19820714

Also published as:

 EP0102154 (A1)
 US4413151 (A1)

Abstract not available for JP59027840

Abstract of corresponding document: **US4413151**

A process for hydroxylating olefins using a supported osmium catalyst such as Os₃(CO)₁₂ adsorbed on a support, such as MgO, and optionally in conjunction with a co-catalyst such as NaI, is disclosed.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—27840

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和59年(1984)2月14日

C 07 C 29/48

7457—4H

発明の数 1

31/20

7457—4H

審査請求 未請求

35/02

7457—4H

// B 01 J 23/58

7624—4G

27/08

7059—4G

31/20

7059—4G

31/22

7059—4G ※

(全 30 頁)

⑭ 担持オスミウム触媒を用いるオレフィンのヒドロキシ化方法

ト・プロスペクト・ストリート
6

⑮ 特 願 昭58—128704

⑰ 出 願 人 エクソン・リサーチ・アンド・
エンジニアリング・カンパニー
アメリカ合衆国ニュージャージー
州07932フローラム・パーク
・パーク・アベニュー200番

⑯ 出 願 昭58(1983)7月14日

優先権主張 ⑱ 1982年7月14日 ⑲ 米国(US)
⑳ 397997

㉒ 発 明 者 ロバート・シー・マイケルソン
アメリカ合衆国ニュージャージー
州ウオールドウィック・ウエス

㉔ 代 理 人 弁理士 中村稔 外4名
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称 担持オスミウム触媒を用いるオレフィンのヒドロキシ化方法

2 特許請求の範囲

(1) 少なくとも1個のエチレン系不飽和結合を有する少なくとも1種のオレフィン化合物を、水および、有機ヒドロパーオキシド、 H_2O_2 および酸素から成る群から選ばれる酸化剤と、触媒組成物存在下に混合反応させて、前記エチレン系不飽和結合の少なくとも1個を対応するジオールに変換する方法において、前記触媒組成物が、

(a) 少なくとも1種の支持体に吸着されて担持オスミウム触媒を形成するような少なくとも1種のオスミウム化合物を含み、該オスミウム化合物は前記支持体に吸着された際に前記ヒドロキシ化反応を触媒することができ、前記担持オスミウム触媒はヒドロキシ化反応条件において前記反応混合物に不溶であり、さらに、必要により

(b) ジオール生成ヒドロキシ化反応の速度および選択率の少なくとも1方を増大し得るような少なくとも1種の助触媒

を含んでいることを特徴とする上記方法。

(2) 前記支持体に吸着されるオスミウム化合物がオスミウムカルボニル、オスミウム金属、ハロゲン化オスミウム化合物、オスミウム酸化物、イオン性オスミウム化合物およびオスミウム錯体から成る群から選ばれる特許請求の範囲第1項記載の方法。

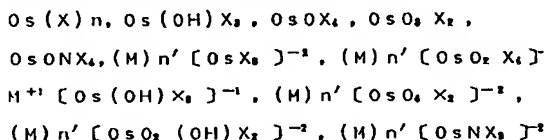
(3) 前記支持体に吸着されるオスミウム化合物が $Os(CO)_6$ 、 $Os_2(CO)_8$ 、 $Os_3(CO)_{12}$ 、 $Os_4(CO)_{16}$ 、 $Os_5(CO)_{18}$ 、 $Os_7(CO)_{21}$ および $Os_8(CO)_{24}$ から成る群から選ばれる少なくとも1種のオスミウムカルボニルである特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) オスミウムカルボニルが $Os_3(CO)_{12}$ である特許請求の範囲第3項記載の方法。

(5) オスミウムカルボニルが $Os(CO)_6$ である特許請求の範囲第3項記載の方法。

(6) オスミウムカルボニルが $Os_2(CO)_8$ である特許請求の範囲第3項記載の方法。

(7) 前記支持体に吸着されるオスミウム化合物が下記の群から選ばれる構造式によつて表わされる特許請求の範囲第2項記載の方法。



およびこれらの混合物；

上記構造式中、XはF、Cl、Br、およびIからなる群から独立に選ばれる少なくとも1種のハライドであり；nは1～6の整数であり；MはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、 NH_4 、テトラヒドロカルビルアンモニウムおよびテトラヒドロカルビルホスホニウムから成る陽イオンの群から選ばれ；n'は陽イオンMの原子価と協働して錯体を生ずるのに必要な数である。

(8) ハロゲン化オスミウム化合物が、構造式 OsX_4

によつて表わされる特許請求の範囲第7項記載の方法。

(9) ハロゲン化オスミウム化合物が、構造式 OsX_4 によつて表わされる特許請求の範囲第7項記載の方法。

(10) ハロゲン化オスミウム化合物が、構造式 OsX_4 によつて表わされる特許請求の範囲第7項記載の方法。

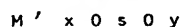
(11) オスミウム化合物が、少なくとも1種のオスミウムハライドである特許請求の範囲第1項記載の方法。

(12) ハロゲン化オスミウム化合物が、 OsF_4 、 $OsCl_4$ 、 $OsBr_4$ および OsI_4 から成る群の少なくとも1員から選ばれる特許請求の範囲第7項記載の方法。

(13) Mが、 $(R)_4N^+$ および $(R)_4P^+$ (式中Rは、アルキル、アリール、アルキルおよびアルカールから成る群から選ばれる炭化水素基である) から成る群から選ばれる構造式によつて表わされる特許請求の範囲第7項記載の方法。

(14) 前記支持体に吸着されるオスミウム化合物が OsO_2 、 OsO_3 および OsO_4 から成る群から選ばれる少なくとも1種のオスミウム酸化物である特許請求の範囲第2項記載の方法。

(15) 前記支持体に吸着されるオスミウム化合物が下記の構造式によつて表わされる少なくとも1種のイオン性オスミウム化合物である特許請求の範囲第2項記載の方法。



上記式中M'は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、およびテトラアルキルアンモニウムから成る群から選ばれる陽イオンであり、xおよびyは、 $2y-x$ が上記式で定義された化合物のオスミウムの原子価であるような数である。

(16) 前記支持体に吸着されるオスミウム化合物がオスミウム錯体であり、該錯体の配位子が、 $(CO)_2$ 、 PR_3 、 π 結合したシクロペンタジエニルアミン、および炭化物から成る群の少なくとも1員から選ばれる特許請求の範囲第2項記載の

方法。

(17) オスミウム化合物が吸着される支持体が、アルカリ土類金属酸化物、ランタニド系元素の酸化物、アルカリ土類金属オルトシリケート、ヘテロポリタングステート、ヘテロポリモリブデート、 Hg_2I_2 、 HgI_2 、 PbI_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 $SiO_2 \cdot B_2O_3$ 、アルミナ、シリカ、シリカゲル、シリカーアルミナ、シリコンカーバイド、チタニア、チタニアシリカ、炭素、弱塩基性イオン交換樹脂、強塩基性イオン交換樹脂、弱酸性イオン交換樹脂、強酸性イオン交換樹脂、および結晶性アルミノシリケートゼオライトから成る群から選ばれる特許請求の範囲第1項記載の方法。

(18) 支持体が酸化マグネシウムである特許請求の範囲第1項記載の方法。

(19) 支持体が、少なくとも一部がハライド対イオンで交換されている強塩基性イオン交換樹脂である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(20) ハライドイオンがヨウ素イオンである特許請求

求の範囲第 7 項記載の方法。

- (21) オスミウム化合物が、支持体に化学的に吸着されている特許請求の範囲第 7 項記載の方法。
- (22) 助触媒が使用され、該助触媒が以下の群の少なくとも 1 員から選ばれる特許請求の範囲第 7 項記載の方法。
- (I) アルカリまたはアルカリ土類金属ハライド；
 - (II) アルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物または酸化物；
 - (III) アルカリまたはアルカリ土類金属の：カルボキシレート、アリーロエートおよびアリーオレート；
 - (IV) アルカリまたはアルカリ土類金属偽ハライド；
 - (V) テトラヒドロカルビルアンモニウム、またはテトラヒドロカルビルホスホニウムの：ヒドロキシド、ハライド、偽ハライド、カルボキシレート、アリーロエートまたはアリーオレート；
 - (VI) 遷移金属の：ハライド、ポルフィリン、偽

金属アセテート、アルカリ土類金属アセテート、テトラアルキルアンモニウムハライド（アルキル基は約 1 ～ 約 3 個の炭素を有している）、テトラアルキルホスホニウムハライド（アルキル基は約 1 ～ 約 3 個の炭素を有している）およびハロゲン化炭化水素（その炭化水素部分は、アルキル、アリール、アルアルキル、アルカール、およびシクロアルキルから成る群から選ばれる）から成る群から選ばれる少なくとも 1 員を含んでいる特許請求の範囲第 7 項記載の方法。

- (24) 助触媒が、アルカリ金属ハライド、アルカリ土類金属ハライド、およびハロゲン化炭化水素から成る群から選ばれる少なくとも 1 員を含んでいる特許請求の範囲第 23 項記載の方法。
- (25) 助触媒および支持体が酸化マグネシウムである特許請求の範囲第 7 項記載の方法。
- (26) 酸化剤が炭素であり、助触媒が前記 (I) 群の遷移金属含有助触媒の少なくとも 1 員を含んでいる特許請求の範囲第 22 項記載の方法。
- (27) 酸化剤が、少なくとも 1 種の有機ヒドロペー

ハライド、カルボキシレートまたはアリーロエート、ただし前記遷移金属は、Fe、Co、Ni、Cu、V、Cr、Mn、Sc、Ti、Mo、Ru、Rh、Pd および W から成る群から選ばれる；

- (VII) ハロゲン化水素；
 - (VIII) 炭化水素部分が、飽和脂肪族、飽和脂環族および芳香族から成る群から選ばれるハロゲン化炭化水素；
 - (IX) III - b、IV - b、V - b および VI - b 族金属のハライド、ただし前記金属は Al、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、および Po から成る群から選ばれる；
 - (X) ハロゲン；および
 - (XI) 前記いずれかの群のいずれかの 1 員と前記いずれかの群の他のいずれかの 1 員との混合物。
- (28) 助触媒が、アルカリ金属ヒドロキシド、アルカリ土類金属ヒドロキシド、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属ハライド、アルカリ土類金属ハライド、アルカリ

オキシドを含んでいる特許請求の範囲第 7 項記載の方法。

- (29) 酸化剤が 1-プロピルヒドロペーオキシド、エチルベンジルヒドロペーオキシド、1-アミルヒドロペーオキシドおよび 2-プロピルヒドロペーオキシドから成る群から選ばれる特許請求の範囲第 27 項記載の方法。
- (30) 酸化剤が H_2O_2 であり、液状混合物の pH が中性ないし塩基性である特許請求の範囲第 7 項記載の方法。
- (31) 前記混合物がさらに、担持オスミウム触媒を溶解しない不活性溶媒を含んでいる特許請求の範囲第 7 項記載の方法。
- (32) オレフィンをヒドロキシ化する方法において；
- (A) (a) 少なくとも 1 個のエチレン系不飽和結合を有する少なくとも 1 種のオレフィンと；
 - (b) 少なくとも 1 種の有機ヒドロペーオキシドと；
 - (c) 水と；

(d) アルカリ金属ハライド、アルカリ土類金属ハライド、テトラアルキルアンモニウムハライド、テトラアルキルホスホニウムハライド、Cu、Fe、Ni、Co、およびMnから成る群から選ばれる遷移金属のハライド、およびハロゲン化炭化水素（その炭化水素部分は、飽和脂肪族、飽和脂環族および芳香族から選ばれる）から成る群から選ばれる少なくとも1種の助触媒

を含む液状反応混合物を与え、

(e) 前記液状反応混合物を、担持オスミウム触媒と接触させて前記エチレン系不飽和結合の少なくとも1個を対応するジオールに変換し前記担持オスミウム触媒は支持体と該支持体に吸着されたオスミウム化合物とを含み；

(f) 前記支持体はヒドロキシル化反応条件において前記液状反応混合物に不溶であり、かつ酸化マグネシウム、アルミナ、炭素、シリカ、およびスチレンジビニルベンゼン系イオン交換樹脂から成る群から選ばれ、

(ii) 前記オスミウム含有化合物は、

$\text{Os}_2(\text{CO})_{10}$ 、 OsO_4 、およびオスミウム金属から成る群から選ばれる1員として、前記支持体にはじめて吸着されている

ことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、担持オスミウム触媒及び助触媒存在下に、好ましくは液相でオレフィンをヒドロキシル化する方法に関するものである。

オレフィンから、エチレングリコールのようなグリコールを製造する方法はこの分野においてよく知られている。

たとえば、特許や技術文献によれば、触媒としてのオスミウム含有化合物、特に四酸化オスミウム存在下に強酸化剤でオレフィンを酸化して効率よく対応するグリコールが得られることが知られている。

オスミウム含有ヒドロキシル化触媒に関する特許文献には、特定の酸化剤と各種のオスミウム酸化物を均一反応系で組み合わせることが記載されている。このような特許で使用されている第一酸化物触媒は、 OsO_4 であり、これは揮発性が高く（B. P. / 307）かつ毒性の物質である。一般に、 OsO_4 単独の毒性は、多少面倒ではあるが、経済的に見合ひ注意によつて対処する

ことができる。しかし、高度の揮発性と毒性（人の許容量は空気/中 0.002mg である）が組み合わさるとこの化合物は極めて危険なものとなりこの化合物を均一反応系で触媒として使用するプロセスを工業化しようとする場合には、プラントの安全装置や安全設計に多額の費用を必要とする。 OsO_4 を用いたプラントがこれまでほとんど、あるいは全く工業化されていないのはこのような理由に起因している。工業化しようとする場合、安全装置に対する上記資本投下によつて、これらのプロセスによつて生産される製品の利益率は低下することになる。

したがって、 OsO_4 とくらべて揮発性が低くおよび/または毒性が低い別のオスミウム触媒が見い出され、かつ、この触媒を用いて従来の OsO_4 触媒に匹敵するかあるいはそれ以上のグリコール製品の選択率ならびに収率を達成するようなプロセスが見い出されるかどうかということに、経済的に極めて重大な意味をもっている。

オスミウム酸化物触媒は、均一反応混合物中で

一般に使用される。したがって商業的に実施する場合このような触媒は、グリコール生成物および副生成物を回収する下流の処理工程を通じて循環される。その結果、高価なオスミウム触媒を回収してヒドロキシ化反応器に循環するため、コストのかかる装置を使用することになる。このような欠点は、オスミウム含有触媒を用いてオレフィンとヒドロキシ化する通常のすべてのプロセスに固有のものである。というのは、出願人が知る限り、これらのすべてのプロセスにおいて、担持されていない均一オスミウム触媒を用いてオレフィンを直接にヒドロキシ化しており、その結果何らかの触媒回収工程が必ず必要になるからである。

この触媒技術分野において、担持オスミウム触媒を使用することは極めて有利であるが、これまでその使用は発表されていない。たとえば、担持触媒を使用することにより、担持オスミウム触媒が入った固定床の使用が可能になる。この固定床を反応混合物が通過する。したがってオスミウム

触媒は局部的に存在しており、回収および循環装置をなくすことができ、また、生成物を回収する場合の汚染防止に必要な安全装置をなくすることができる。さらに、オスミウム触媒を支持体に担持させると、ほとんどの場合、特にオスミウム化合物が支持体と化学的に反応するような場合には、オスミウム触媒の取扱いが容易になり、またその揮発性が低下する。

各種の担持オスミウム化合物が以下の文献に報告されており、多くの研究の主題となつてゐる。
"Studies of Ethane Hydrogenolysis Over Group VIII Metals: Supported Osmium and Iron/Sinfelt, Yates, J. of Catalysis, Vol. 10, p. 362-367 (1968); "Cyclopropane-Hydrogen Reaction Over the Group VIII Novel Metals", Betta, Cusumano, Sinfelt, J. of Catalysis, Vol. 19, p. 343-349 (1970); "Electron Microscopy Studies of

Metal Clusters: Ru, Os, Ru-Cu, and Os-Cu", Prestidge, Via, Sinfelt, J. of Catalysis, Vol. 50, p. 115-123 (1977); "Extended X-ray Adsorption Fine Structure (EXAFS) of Dispersed Metal Catalysts", Via, Sinfelt, J. of Chem. Phys. Vol. 71 (2), p. 690-691 (July 1979); および "Co Hydrogenation Catalyzed by Magnesia-Supported Osmium Derived from $Os_2(CO)_{12}$ ", Deeba, Scott, Barth, Gates, J. of Catalysis, Vol. 71, p. 373-380 (1981)。しかし、ほとんどの担持オスミウム化合物は還元条件において水素化触媒として用いられており、酸化条件において起こるヒドロキシ化触媒として用いられてはいない。

米国特許第 4,182,722 号には、イオン交換した二金属固体触媒を用い、酸素または酸素含有ガスで非環状および環状モノオレフィンを酸化してエポキシアルコールを製造する方法が記載されている。この二金属触媒は、交換イオンとして、

バナジウムのような周期表第 V 族の少なくとも 1 種の遷移金属と、コバルト、銅、鉄、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムのような第 I B 族または第 VIII 族の少なくとも 1 種の遷移金属を必要とする。したがって、担持触媒の性質、触媒される反応の種類、および使用する酸化剤はすべて、本発明で使用されるものと異なつてゐる。

出願人の知る限り、担持オスミウム触媒を用いてオレフィンを直接ヒドロキシ化し、対応するジオールを得る方法は従来報告されていない。

米国特許第 2,414,385 号には、實質的に無水の非アルカリ性、不活性、好ましくは有機の溶剤に溶解した四酸化オスミウムのような触媒活性酸化物と過酸化水素を使用して不飽和有機化合物を酸化し、グリコール、フェノール、アルデヒド、ケトン、キノン、および有機酸のような有用な酸化物製品を得ることが開示されている。グリコールの生成はこの反応を 0℃より数度低い温度から 21℃の温度までの間で行うことにより達成される。このような低温で反応を行うことは、反応速

度を劇的に低下させ、工業的に許容できないような程度のものでしてしまふ。2/℃より高い温度ではアルデヒド、ケトン、および酸の生成が優先する。

特開昭59-27840(6)

米国特許第2773/0/号には、四酸化オスミウムのようなオスミウム含有触媒を非揮発性二酸化オスミウムの形に変換し、ヒドロキシル化生成物を蒸留し、二酸化オスミウムを再酸化して揮発性四酸化オスミウムとし、ついでこれを蒸留により回収することによつてオスミウム含有触媒を回収する方法が開示されている。オレフィンを酸化したり二酸化オスミウムを再酸化するのに使用する適当な酸化剤としては、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化バリウムのような無機パーオキシド； α -ブチルパーオキシドまたはヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドのような有機パーオキシド；ならびに酸素、ペークロレート、硝酸および塩素水のような他の酸化剤がある。その他の先行技術の方法によるのと同じように、上記の方法は好ましくない副生成物を生成する（ノ欄55行参照）のでこの方法の選択率は低い。

英国特許明細書第1,028,940号は、アルカリ性水溶液中で、還元された四酸化オスミウムを分子状酸素で処理することにより、還元された四酸化オスミウムから四酸化オスミウムを再生する方法に関するものである。更に詳細には、四酸化オスミウムを、それ単独で酸化剤として用い、あるいは他の酸化剤と共に触媒として用いて炭化水素を酸化する場合、四酸化オスミウムは還元され、還元型では、四酸化オスミウムそのものより活性が低くなることが開示されている。したがつて、アルカリ性媒体存在下に酸化反応を行い、工程中、この媒体に酸素を供給することにより、四酸化オスミウムは高活性状態に維持される。ここに開示された酸化反応生成物には、エチレンから得られるエチレングリコールだけでなく、隣接グリコール、オレフィン、ケトンおよびアルコールのような化合物から得られる有機酸も含まれている。

米国特許第4,255,576号は、酸化剤として、エチルベンゼンに溶解したエチルベンゼンヒドロパーオキシドを用い触媒として四酸化オスミウム

を用いて均一な単一相反応媒体中でエチレングリコールを製造する方法に関するものである。この反応媒体中のpHは、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドを存在させることにより約7に保たれている。少量の水をこの媒体中に溶解すると、副生成物の生成を減らし、グリコールへの選択率を向上させることができる。

米国特許第4,049,724号には、アルケンからおよび不飽和アルコールから、四酸化オスミウムと特定の安定な且つ水溶性の脂肪族ヒドロパーオキシド、例えば α -ブチルヒドロパーオキシドを用いた水性系でアルカリ金属過酸化化合物を適当に組み合わせてpHを8〜12に保持しグリコールを製造することが開示されている。 α -ブチルヒドロパーオキシドを用いてプロピレングリコールを製造する方法がこの特許に例示されており、ヒドロパーオキシドに対して45%の選択率を示している。

昭和54年11月4日に公開された日本特許出願昭54-45,604号には、OsO₄、テ

トラエチルアンモニウムブロマイドのよりな第4アンモニウム塩、および酸化剤として有機パーオキシドや H_2O_2 を含むパーオキシドの存在下にオレフィンをヒドロキシル化する方法が開示されている。

米国特許第3, 335, 174号に記載されている方法は、酸化剤としての H_2O_2 水溶液と共に、ヒドロキシル化及びエステル化触媒として加水分解可能なVb、VbおよびVIII族金属ハライドおよびオキシハライド（たとえば、 OsO_5 ）を使用するものである。しかし、この触媒を使用するプロセスでは、溶媒として、氷酸、酢酸、酢酸、プロピオン酸のような低級脂肪酸の存在が必要である。このような条件では、反応時間は1〜4時間であるが、反応時間が短くなると大量のエポキシドが生成することが開示されている。収率は、実施例1の六塩化タンタステンに関してのみ開示されている。この収率は22%と、極めて低く、半アセテートとジオールの両者を含んでいる。このように、この特許に記載されているプロセスの主要な

欠点の中には、ジオールへの選択率が低いということと、酢酸のような氷酸存在下における金属ハライドの腐食性ということがある。

更に以下の文献も参照されたい：米国特許第3, 317, 592号（酸化剤として酸素、触媒として OsO_4 を用い、 $pH 8 \sim 10$ で酸とグリコールを製造する方法が記載されている）；米国特許第3, 488, 394号（ OsO_4 存在下に、オレフィンと次亜塩素酸塩を反応させてオレフィンをヒドロキシル化する方法）；米国特許第3, 846, 478号（ OsO_4 触媒存在下に水性媒体中でオレフィンと次亜塩素酸塩を反応させてオレフィンをヒドロキシル化する方法）；米国特許第3, 928, 473号（ O_2 酸化剤、8価のオスミウム触媒（たとえば OsO_4 ）、および促進剤としてのホウ酸塩により、オレフィンをヒドロキシル化してグリコールにする方法）；米国特許第3, 931, 342号（アルカリ金属ホウ酸塩とオスミウム化合物（たとえば OsO_4 ）を含む水溶液からグリコールを回収する方法）；米国特許第3, 953, 305号（6価の

オスミウムを6価のクロムで酸化し、6価のクロムを電気化学的に再生することによって再生される OsO_4 触媒を用いてオレフィンをヒドロキシル化する方法）；米国特許第4, 203, 926号（酸化剤として二相系中でエチルベンゼンヒドロパーオキシドを用い、 OsO_4 およびセシウム、ルビジウムおよびカリウムの水酸化物の存在下にオレフィンをヒドロキシル化する方法）；米国特許第4, 217, 291号（イオン錯体中のオスミウム(Ⅷ)または(Ⅵ)を、酸素とアルカリ金属、アンモニウム、あるいはテトラ（低級）アルキルアンモニウム陽イオンにより酸化して+5価+有機ヒドロパーオキシドより大きい原子価に酸化する方法）；米国特許第4, 229, 601号（ OsO_4 触媒の促進剤としてのセシウム、ルビジウムおよびカリウムの水酸化物および、ヒープテルヒドロパーオキシド酸化剤を用いてオレフィンをヒドロキシル化する方法）；および米国特許第4, 280, 924号（セシウム、ルビジウムおよびカリウムのパーオスメート（perosmate）のようなパーオスメート触媒の

再生方法）。

このように、オレフィンのヒドロキシル化方法を改良することができる触媒について継続的な研究が行われてきた。本発明はこの研究の成果である。

本発明の一面面によれば、少なくとも1個のエチレン系不飽和結合を有する少なくとも1種のオレフィン化合物を、水および、有機ヒドロパーオキシド、 H_2O_2 および酸素から成る群から選ばれる少なくとも1種の酸化剤と、触媒組成物存在下に混合反応させて、前記エチレン系不飽和結合の少なくとも1個を対応するジオールに変換する方法において、前記触媒組成物が

(a) 少なくとも1種の支持体に吸着されて担持オスミウム触媒を形成するよう少なくとも1種のオスミウム化合物を含み、該オスミウム化合物は前記支持体に吸着された際に前記ヒドロキシル化反応を触媒することができ、前記担持オスミウム触媒はヒドロキシル化反応条件において前記反応混合物に不溶であり；さらに、必要により

(b) ジオール生成ヒドロキシ化反応の速度および選択率の少なくとも一方を増大し得るような少なくとも一種の助触媒を含んでいることを特徴とする上記方法が提供される。

本発明によれば、少なくとも一個のエチレン系不飽和結合を有する少なくとも一種のオレフィン、少なくとも一種の担持オスミウム含有触媒と、必要によりしかし好ましくは少なくとも一種の助触媒の存在下に、前記エチレン系不飽和基の少なくとも一個をヒドロキシ化するのに十分な条件および方法のもとに少なくとも一種の酸化剤と反応させて対応するジオール基にする。

1 オスミウム化合物

本発明によれば、反応混合物にはじめに添加される担持オスミウム触媒中のオスミウムの酸化状態は、特に、適当なハライド含有助触媒を、以下に示すように使用すると触媒活性に大きな影響を与えないということがわかった。すなわち、オスミウム化合物を適当な支持体に吸着させ、以下に示すヒドロキシ化条件に暴露すると、オレフィ

ンのヒドロキシ化を触媒する能力をそれ自身が有するか、あるいは、このようなヒドロキシ化条件において、そのような能力を有する種に交換されるということがわかった。

また本発明は、オスミウム化合物を支持体に吸着させると、以下に示すヒドロキシ化条件において支持体から解離してしまふことがないことを示す最初の例であると思われる。

上記発見により、オスミウム化合物と、それを付着させる支持体を用いて、オレフィンのヒドロキシ化に備えて有用な不均質担持触媒系を完成することができる。本発明に使用する特定のオスミウム化合物を選択する場合、化合物の揮発性および/または毒性、支持体との適合性および結合または接着の度合ならびに、使用系中における活性を考慮する。

さらに具体的には、支持体に吸着可能なオスミウム化合物（ここに“オスミウム化合物”という用語は、オスミウム金属ならびにオスミウムと配位子から成るイオン錯体および中性錯体も含むも

のとする。）としては、オスミウムカルボニル、オスミウム金属、ハロゲン化オスミウム化合物、オスミウム酸化物、イオン性オスミウム化合物およびオスミウム錯体がある。

オスミウムカルボニルとしては、 $\text{Os}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$ 、 $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ 、 $\text{Os}_7(\text{CO})_{21}$ 、および $\text{Os}_8(\text{CO})_{23}$ がある。このうち最も好ましいオスミウム化合物は $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ である。これらの化合物は、

“Inorganic Synthesis”、F. A. Cotton、Vol. 13、p. 92 (1972)、および “Quarterly Reviews”、Vol. 24、p. 498 (1970) 記載の一般的な方法により調製することができる。

代表的なハロゲン化オスミウム化合物は1981年10月9日出願の米国特許出願第310、217号に記載されているので参照されたい。

たとえば、オスミウム-ハロゲン含有化合物としては、オスミウムハライド、オスミウムオキシハライド、およびこれらの複合物がある（以下、これらはすべて集合的にオスミウムハライドと呼

ぶ）。このようなオスミウムハライドは次の滑流式によつて表わされる： $\text{Os}(\text{X})_n$ （たとえば、 OsX_3 、 OsX_4 、および OsX_5 ）； $\text{Os}(\text{OH})\text{X}_3$ ； OsO_4 ； OsO_3X_2 ； OsONX_4 ； $(\text{M})^{n'}[\text{OsX}_6]^{-2}$ ； $(\text{M})^{n'}[\text{OsO}_2\text{X}_4]^{-2}$ ； $\text{M}^{+1}[\text{Os}(\text{OH})\text{X}_5]^{-1}$ ； $(\text{M})^{n'}[\text{OsO}_4\text{X}_2]^{-2}$ ； $(\text{M})^{n'}[\text{OsO}_2(\text{OH})\text{X}_2]^{-2}$ ； $(\text{M})^{n'}[\text{OsNX}_5]^{-2}$ ；およびこれらの混合物：式中、XはF、Cl、Br およびIから成る群から独立に選ばれたハロゲンであり、nは1〜6（たとえば3〜5）の整数であり、Mはアルカリ金属（たとえばLi、Na、K、Rb、Cs、Fr）、アルカリ土類金属（たとえばBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra）、アンモニウム（すなわち NH_4^+ ）、テトラヒドロカルビルアンモニウム（たとえば $(\text{R})_4\text{N}^+$ ）およびテトラヒドロカルビルホスホニウム（たとえば $(\text{R})_4\text{P}^+$ ）陽イオンであり、前記テトラヒドロカルビル基は、以下に示されている第5群助触媒に関連して定義されるものであり、 n' は陽イオンMの原子価と協調して錯体を中性にするように選ばれる数であり、好ましくは n'

は / である。

このような化合物の典型的な例は次のとおりである： OsF_3 、 OsCl_3 、 OsBr_3 、 OsI_3 、 OsF_4 、 OsCl_4 、 OsBr_4 、 OsI_4 、 OsF_5 、 $\text{Os}(\text{OH})\text{Cl}_3$ 、 $\text{Os}(\text{OH})\text{F}_3$ 、 OsOF_4 、 OsOCl_4 、 OsO_3F_2 、 OsONCl_4 、 $\text{K}_2[\text{OsCl}_2\text{Br}_2]$ 、 $(\text{NH}_4)_2[\text{OsF}_6]$ 、 $\text{Ca}[\text{OsI}_6]$ 、 $\text{Li}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}[\text{Os}(\text{OH})\text{Cl}_5]$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{P}[\text{Os}(\text{OH})\text{Br}_5]$ 、 $\text{Mg}[\text{OsO}_4\text{F}_2]$ 、 $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ 、 $\text{Ba}[\text{OsCl}_5\text{N}]$ 、 $\text{K}_2[\text{OsNCl}_5]$ 、 $\text{K}_2[\text{OsNBr}_5]$ 、およびこれらの混合物。

このうち好ましい化合物は、大気圧における沸点が、典型的には約 / 30℃以上、好ましくは約 / 50℃以上、最も好ましくは約 / 75℃以上のものである。

最も好ましい化合物は、構造式 OsX_3 によつて表わされるものであり、たとえば OsCl_3 である。

式 $\text{Os}(\text{X})_n$ で表わされる化合物は、コットンとウィルキンソンの "Advanced Inorganic Chemistry" (以下コットン-ウィルキンソンという) (第4版、/ 980) 909頁記載の一般

的方法によりつくることができる。

式 OsOX_4 と OsO_3X_2 で表わされる化合物はヘツプワースとロビンソンの "J. Inorganic Nuclear Chemistry" Vol. 4、p. 24 (/ 957) 記載の方法によりつくることができる。

式 $\text{Os}(\text{OH})\text{X}_3$ で表わされる化合物は、トロットマン-ディッケンソン編 "Comprehensive Inorganic Chemistry" Vol. 3、p. / 2 / 7 (/ 973) 記載の方法によりつくることができる。

式 OsONX_4 で表わされる化合物は、上記 "Comprehensive Inorganic Chemistry" Vol. 3、p. / 233 記載の方法によりつくることができる。

式 $(\text{M})_n'[\text{OsX}_6]^{-2}$ で表わされる化合物は、コットン-ウィルキンソン、p. 9 / 9 記載の一般的な方法によりつくることができる。

式 $(\text{M})_n'[\text{OsO}_2\text{X}_4]^{-2}$ で表わされる化合物は、コットン-ウィルキンソン、p. 9 / 7 記載の一般的な方法によりつくることができる。

式 $\text{M}^{+1}[\text{Os}(\text{OH})\text{X}_5]^{-1}$ で表わされる化合物は、クラウスとウィルケンの "Z. Anorg. Allgem. Chem." (以下、クラウス-ウィルケンという) Vol. / 37、p. 349 (/ 924) 記載の一般的な方法によりつくることができる。

式 $(\text{M})_n'[\text{OsO}_4\text{X}_2]^{-2}$ で表わされる化合物は、クラウス-ウィルケン、Vol. / 45、p. / 5 (/ 925) 記載の一般的な方法によりつくることができる。

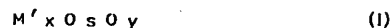
式 $(\text{M})_n'[\text{OsO}_2(\text{OH})\text{X}_2]^{-2}$ で表わされる化合物は、コットン-ウィルキンソン、p. 9 / 4 記載の方法によりつくることができる。

式 $(\text{M})_n'[\text{OsNX}_5]^{-2}$ で表わされる化合物は、E. G. ロチヨウの "Inorganic Synthesis"、Vol. 6、p. 204 (/ 960) 記載の方法によりつくることができる。

上記オスミウムハライド化合物の製造方法については、上記文献を参照されたい。

代表的なオスミウム酸化物としては、 OsO_2 、 OsO_3 、 OsO_4 、およびこれらの混合物がある。

代表的なイオン性オスミウム酸化物化合物は米国特許第 4, 277, 291 号に記載されているので参照されたい。これらのイオン性オスミウム化合物は次式によつて表わされる。



式中 M' はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、テトラアルキルアンモニウム、好ましくはアルキル基の炭素数が約 / ~ 約 5 であるテトラアルキルアンモニウム陽イオンであり、 x と y は、 $2\text{y} - \text{x}$ が上記式で定義される任意の化合物中のオスミウムの原子価となるような数である。このうち好ましいイオン性オスミウム化合物はパーオスメート ($\text{M}'_2\text{OsO}_6$) であるが、 $\text{M}'_2\text{OsO}_4$ (オスメートとして知られている)、 $\text{M}'_2\text{OsO}_3$ 、および $\text{M}'\text{OsO}_2$ のような他のイオン性オスミウム化合物も使用することができる。

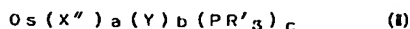
オスミウム錯体の例としては、配位子として CO 、 PR'_3 、アミン、窒化物 (nitrides)、 π 結合したシクロペンタジエニル ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$)、およ

びこれらの混合物がある。

カルボニル含有オスミウム錯体の例は、構造式 $[\text{Os}(\text{CO})_5\text{X}]^{-2}$; $[\text{Os}(\text{CO})_2\text{X}_4]^{-2}$; $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{X}_2]^{-2}$; および $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{X}_3]^{-1}$ で表わすことができる。式中Xは、オスミウムオキシハライドに属する場合と同様にハロゲンである。好ましくはXは塩素、臭素またはヨウ素である。

好ましいオスミウムカルボニル錯体の例としては、 $[\text{Os}(\text{CO})_5]^{-2}$, $[\text{Os}(\text{CO})_5]^{-2}$, $[\text{Os}(\text{CO})_2\text{Br}_4]^{-2}$, $[\text{Os}(\text{CO})_2\text{Cl}_4]^{-2}$, $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3]^{-1}$, $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^{-1}$, $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}]^{-2}$ および $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{Cl}]^{-2}$ がある。

代表的なオスミウムホスフィン錯体は次の構造式により表わすことができる。



式中X^aは水素、(たとえばヒドリド)、シクロペンタジエニル(CPD)、およびハロゲン

(好ましくはヨウ素)から独立に選択され; YはNO、CO、NH₃およびN₂から独立に選ばれ; R'は、炭素数1~10、好ましくは1~5、最も好ましくは1~3のアルキル基、炭素数6~14、好ましくは6~10、最も好ましくは約6のアリール基、アルカリール基およびアルアルキル基(そのアルキル基およびアリール基は上記定義のとおりである)から独立に選ばれる炭化水素基であり、aおよびbは0~約3の数であり、cは2~4(たとえば2~3)の数であり、a、bおよびcの和は、Osの原子価と関連し、中性錯体が得られるように選択される。

好ましいオスミウムホスフィン錯体の代表的な例としては、 $\text{OsH}_2(\text{N}_2)(\text{P}\phi_3)_3$; $\text{OsH}_2(\text{P}\phi_3)_4$; $\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2$; $\text{Os}(\text{CO})_3(\text{P}\phi_3)_2$; $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$; $\text{OsCl}(\text{CO})(\text{NO})(\text{P}\phi_3)_2$; $\text{OsCl}_2(\text{PO}_3)_3$; $\text{OsCl}_3(\text{NO})(\text{P}\phi_3)_2$; $\text{OsCl}(\text{NO})(\text{P}\phi_3)_2$; $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{PEt}_2\phi)_3$; $\text{OsCl}_2(\text{NH}_3)(\text{PEt}_2\phi)_3$; $\text{Os}(\pi\text{-CPD})_2(\text{CO})(\text{P}\phi)_2$ 、およびこれらの混合物がある。Etはエチル基、φはフェニル基、π-CPD

はπ結合したシクロペンタジエニル基を示す。

代表的なオスミウムアミン錯体としては、 $[\text{Os}(\text{bipy})_3]^{+2}$ (式中、bipyは2, 2'-ビピリジンを示す) および $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{+2}$ (式中、Xはハロゲン、好ましくはIである) によつて示される芳香族アミン錯体がある。

代表的なオスミウム塩化物錯体としては、 $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$, $\text{K}[\text{OsO}_3\text{N}]$ 、および $\text{OsO}_3\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ がある。

代表的なπ-CPD錯体には、 $\text{Os}(\pi\text{-CPD})_2$ がある。

このようなオスミウム錯体の調製法は一般的なものであつて、コットンおよびウィルキンソンの "Advanced Inorganic Chemistry" 1000-1017、(3版、1972)に記載されている。

II 支持体

オスミウム化合物を担持させる材料は、無機、有機いづれでもよいが、反応条件において反応混合物に不溶であり、かつ、支持体に吸着された触媒有効量のオスミウム化合物を保持する程度に、

オスミウム化合物を物理的および/または化学的に吸着できるものでなければならない。

触媒の支持体はオスミウム化合物に必要な表面を与えるだけでなく、オスミウム化合物に物理的な強度と安定性を与える。

支持体の表面積は厳密なものではないが一般に約0.5~約400、好ましくは約1~約200、最も好ましくは約30~約100 m²/gである。無機性支持体の好ましい形態は、十分に粗面であつて、取扱いの際および反応条件下に、触媒の付着が保持されるようなものである。支持体の大きさは種々変えることができるが、一般にタイラー標準ふるいサイズで、約3~約400、好ましくは約5~約200、最も好ましくは約6~約100メッシュである。直径1インチ(2.54 cm)程度の大きさの支持体粒子で十分である。

325~400メッシュより細かい支持体は反応器内で圧力降下を生じるので一般に好ましくない。

支持体の材料は必ずしも不活性である必要はな

い。すなわち、特定の支持体は、化学的または物理的性質、あるいはその両者によつて触媒効率を向上させることがあるが、ヒドロキシル化反応に悪影響を与えるものであつてはならない。さらに支持体は、オスmium金属の例のように、支持体が存在しないと触媒的に不活性であるか、事実上不活性な材料に触媒活性を付与することができる。

支持体に吸着されるオスmium化合物の量は、そのオスmium化合物が存在しない場合に比べてヒドロキシル化反応の速度および／または選択率を向上させるのに有効な量である。したがつて任意の有効量を支持体に吸着させればよいが、このような有効量は一般に、オスmium化合物と支持体の合計重量に対して約20%～約75%、好ましくは約20%～約50%、最も好ましくは約20%～約40%重量比である。

ヒドロキシル化反応に使用する担持オスmium触媒の量も同様に、この担持触媒が存在しない場合に比べてヒドロキシル化反応の速度および／または選択率を向上させるのに有効な量である。

$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ 、 $SiO_2 \cdot B_2O_3$ 、およびこれらの混合物； Ca_2SiO_4 、 Mg_2SiO_4 のようなアルカリ土類金属オルトシリケート；ヘテロポリタングステート、ヘテロポリモリブデート（たとえば、 $Na_3PMo_{12}O_{40}$ ）などのヘテロポリアニオン；および Hg_2I_2 、 HgI_2 、 PbI_2 のような不溶性ハロゲン塩がある。

その他の適当な支持体としては、オスmium化合物を吸着させることができるイオン性材料がある。イオン性支持体としては、ゼオライト、イオン性ポリマー化合物がある。

本発明において支持体として機能し得るゼオライトとしては、結晶アルミノシリケートゼオライト、好ましくはホージャサイト構造をもつゼオライトがあげられる。一般にこのようなホージャサイト材料は、 $SiO_2:Al_2O_3$ のモル比が約2～約8であり、ポアの直径が6オングストローム以上であることを特徴としており、このポアに反応体が入り込み、ヒドロキシル化反応生成物が外に出られるようになっている。X型およびY型ゼオライ

上記量のオスmium化合物が担持された、担持オスmium触媒（すなわちオスmium化合物+支持体）の量を裂わすのに最も便利な方法は、反応中、所定の時に反応混合物の一定重量と接触する担持オスmium触媒の重量の比として裂わす方法である。

したがつて、任意の有効量の担持オスmium触媒を使用できるが、担持触媒の重量と、これと接触している反応混合物の重量の比が、一般に約1:0.8～約1:20、好ましくは約1:1～約1:10、最も好ましくは約1:1～約1:4となるようにするのが有効である。

代役的な支持体としては、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 BeO 、 SrO などを含むアルカリ土類金属酸化物； Sc_2O_3 ； Y_2O_3 ；式 Ln_2O_3 （ Ln はランタニド元素すなわち原子番号58～71の元素を示す）で裂わされるランタニド系列元素の酸化物；アルミナ（ Al_2O_3 ）；シリカ（ SiO_2 ）；シリカゲル；シリカーアルミナ；シリコンカーバイド；チタニア（ TiO_2 ）；チタニア-シリカ；炭素；活性炭；

トのいずれも支持体として使用できるが、X型の方が好ましい。X型ゼオライトは一般式：

$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.5SiO_2 \cdot 6H_2O$ で裂わされるが、 $SiO_2:Al_2O_3$ のモル比は一般に約2:1～約3:1の範囲で変えることができる。Y型ゼオライトは一般式： $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4.8SiO_2 \cdot 8.9H_2O$ で裂わされるが、 $SiO_2:Al_2O_3$ のモル比は約3:1～約6:1の範囲で変えることができる。L型ゼオライト、天然ホージャサイトおよびモルデナイトも、本発明の支持体として適切なポアサイズと構造をもつゼオライトの例である。一般に、好ましい特性をもつたゼオライトであれば、天然ゼオライト、合成ゼオライトいずれも使用することができ、商業的に入手可能であり、また、適切な実験室的結晶操作により調製可能である。

ゼオライトのもつイオン性および多孔性のために、以下に説明するような通常のイオン交換および／または含浸法により、オスmium化合物をゼオライト内部に導入することができる。このことはイオン性ポリマー支持体にもあてはまる。

ポリマーイオン性支持体材料は一般に、ビーズ、粉末、顆粒などの多孔質固体の形で使用される。適切なポリマー支持体はヒドロキシル化反応条件において安定であり、反応混合物に対して十分に吸着性があり、オスミウム触媒サイトと良好な接触が得られるようなものである。したがってこのポリマーは十分に不活性でありかつ粗面をもち、ヒドロキシル化反応混合物と接触する際に反応混合物に対して抵抗性があり、また反応混合物から容易に分離し得るものでなければならない。また、すり減ったり、溶解したり、分解したり、あるいは柔らかいパルプ状のゲルになつて反応混合物から分離できなくなるようなものであつてはならない。

好適なイオン性ポリマー支持体の例には、通常の弱酸または弱塩基、および好ましくは強酸または強塩基性の交換樹脂がある。イオン交換樹脂は一般に骨格ポリマーとして2官能性モノマーで架橋したポリマーを含んでおり、これに酸性基または塩基性基が結合され、それぞれ種々の陽イオンまたは陰イオン（すなわち、対イオン）で交換さ

れている。弱酸性陽イオン交換樹脂の代表的な例には、ジビニルベンゼン（DVB）で架橋したアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルのポリマーをベースとするものがある。このエステル基を加水分解すると酸性基ができる。

強酸性陽イオン交換樹脂の代表的な例には、スチレンとDVBのコポリマーをスルホン化したものがある。このようなスルホン化には、硫酸、三酸化イオウおよびクロロスルホン酸を使用することができる。

強塩基性陰イオン交換樹脂の代表的な例には、スチレン-DVBコポリマーをベースとし、このコポリマーの芳香核にアミノ基が結合したものがある。この樹脂の塩基性の強さは、アミノ基の性質を第1アミンから第3アミンまで変えることにより、変化させることができる。オスミウム化合物導入前の、酸性交換樹脂の対イオンはナトリウムが好ましく、塩基性交換樹脂の対イオンは、ヒドロキシルが好ましい。しかし市販イオン交換樹脂の通常の対イオンも使用できる。オスミウム含

有化合物と反応し、錯体を形成し、あるいはその吸着を容易にするような他の酸性基または塩基性基を樹脂の芳香族基に導入することもできる。

さらに塩基性イオン交換樹脂の官能基も、ここに説明するハライド助触媒の機能を果し得るハライドイオンで部分的にまたは完全に交換することができる。このようにして、塩基性イオン交換樹脂支持体は、オスミウム化合物だけでなく、助触媒ハライド種を担持し、不溶化触媒および助触媒系を形成する。

代表的な市販イオン交換樹脂には次のようなものがある：DOWEX（商標）（Dow Chem Co.）、DUOLITE（商標）（Diamond Shamrock）、AMBERLITE（Rohm & Haas Co.）、NALCITE（商標）（Nalco Chemical Co.）。

オスミウム化合物を支持体に吸着させるには、オスミウム化合物を物理的および/または化学的に吸着させ得る任意の方法が使用できる。すなわち、支持体にオスミウム化合物を保持させる吸着方法が使用され、この目的のために好適な種々の材料および操作が見出されている。

たとえば、40℃のような無機非イオン性支持体は、オスミウム化合物、好ましくはオスミウム化合物の飽和または過飽和溶液と適当な溶媒中、室温で懸濁し、約0.1〜約7.2、好ましくは約0.5〜約4.8、最も好ましくは約0.5〜約2.4時間攪拌する。次にこの懸濁液を濾過し、得られた固体を適当な溶媒ですすぐ。支持体とオスミウム化合物がいずれも溶解する場合に、溶媒を蒸発させ、支持体によつてオスミウム化合物が吸着された後、固体を回収する。

支持体とオスミウム化合物の懸濁液および/または溶液を加熱してもよいが、このことは必須ではない。

上記目的を達成するのに適した溶媒および/または懸濁媒体としては、水、アルコール、ケトン、エーテル、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、カルボン酸およびその誘導体たとえばアミドがある。

その他の吸着方法としては気相蒸着、乱着および昇華がある。

一般にオスミウム化合物を保持できるポアを有するイオン性支持体を用いる場合、使用される吸着方法としては、オスミウム化合物が支持体と原子価結合するイオン交換法および／または含浸法を用いることができる。

たとえば、ゼオライトまたは酸性陽イオン交換樹脂を用いる場合、通常のイオン交換法を用いて支持体の対イオンを陽イオン性オスミウム化合物と交換することができる。このようなイオン交換は、たとえば、オスミウムのハライド、硝酸塩、硫酸塩などのオスミウム塩をはじめとする上記陽イオン性オスミウム化合物の溶液を用いて行うことができる。オスミウム対支持体の重量比は、支持体上の利用可能な陰イオンサイトの数によつて変わる。しかし、この比を最大限大きくして、できる限り多くの陰イオンサイトがイオン性オスミウム化合物と結合するようにすることが望ましい。

同様の交換法は、塩基性陰イオン交換樹脂にも適用できる。ただしこの場合には、上記陰イオン性オスミウム化合物を用いて交換を行う。

ラスタを形成するものと考えられる。オスミウムハライドやオスミウムオキシハライドは、金属酸化物支持体と反応して酸素結合した化合物を形成するものと考えられる。オスミウム酸化物は金属酸化物支持体と反応してオスミウムオキシ陰イオンを形成するものと考えられる。イオン性オスミウム化合物とイオン交換樹脂との原子価結合についてはすでに説明した。

上記担持オスミウム触媒は、ヒドロキシル化反応の速度および／または選択率を大きくするよう、／種またはそれ以上の促進剤（助触媒ともいう）と組み合わせて用いるのが普通である。

たとえば、適当な促進剤すなわち助触媒としては、アルカリ金属（たとえば、Li、Na、K、Rb、CsおよびFr）およびアルカリ土類金属（たとえばBe、Mg、Ca、Sr、BaおよびRa）の、ハライド、酸化物および／またはヒドロキシド、カルボキシレート、アリーロエート（aryloates）、アリーオレート（arylates）および偽ハライド；テトラヒドロカルビルアンモニウムの、ヒドロキシド、ハ

多孔質イオン性支持体にオスミウム化合物を含浸する吸着方法も使用できる。すなわち、オスミウム化合物の溶液を、支持体粒子のスラリー化媒体または支持体中に吸着される含浸媒体として用いることにより、オスミウム化合物をりまく支持体に含浸させることができる。オスミウム化合物導入媒体は必ずしもオスミウム化合物を完全に溶解する必要はなく、実際にもしばしば、懸濁した固体を含むことがある。

担持オスミウム触媒は種々の物理的形態で使用するのに適しており、接触床で普通に使用され、あるいは、モノリシック構造に被覆して、大きな表面積を与える形態で使用される。必要な場合には、触媒が使用される反応に対して、あるいは触媒に対して悪影響を与えないような種々のバインダーで、担持触媒を結合してもよい。

オスミウム化合物と支持体の種類によつて、吸着は化学的および／または物理的吸着となる。

たとえば、オスミウムカルボニルは MO のようなアルカリ土類支持体と反応して酸素結合したク

ライド、カルボキシレート、アリーロエート、およびアリーオレート；テトラヒドロカルビルボスホニウムの、ヒドロキシド、ハライド、カルボキシレート、アリーロエート、アリーオレート；遷移金属のハライド、ポルフィリン、カルボキシレートおよびアリーロエート；ハロゲン化水素；アルキル、アリール、アルアルキル、アルカールおよびシクロアルキルのハライドのようなハロゲン化炭化水素；III-b（すなわち、B、Al、Ga、In、Tl）、およびIV-b（すなわち、Si、Ge、Sn、Pb）、V-b（すなわち、N、P、As、Sb、Bi）およびVI-b（すなわち、S、Se、Te、Po）のハライド；およびハロゲン F_2 、 Cl_2 、 I_2 、 Br_2 がある。

更に詳細には、適当なアルカリ金属およびアルカリ土類金属ハライド助触媒（以下、単に群助触媒という）としては、Li、Na、K、RbおよびCsの、アイオダイド、ブロマイド、クロライドおよびフルオライド；Mg、Ca、SrおよびBaの、アイオダイド、ブロマイド、クロライドおよびフルオライド、ならびにこれらの混合物がある。好まし

い第1群助触媒としては、Na、K、Rb、Cs、MgおよびCaのハライドがあげられる。

適当なアルカリおよびアルカリ土類金属ヒドロキシドおよび酸化物助触媒（以下第2群助触媒という）としてはLiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH、Ca(OH)₂、Ba(OH)₂、Mg(OH)₂、対応するこれらの酸化物、及びこれらの混合物があげられる。

好ましい第2群助触媒は、Na、K、Rb、MgおよびCaのヒドロキシドである。

適当なアルカリおよびアルカリ土類金属のカルボキシレート、アリーロエート、およびアリーオレート助触媒（以下第3群助触媒という）はそれぞれ次のような陰イオンを有するものである：

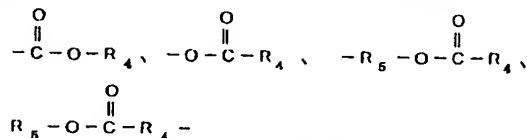
(a) 構造式



で表わされるカルボキシレート陰イオン：

R₁は置換または未置換の：アルキル、典型的にはC₁～C₁₀、好ましくはC₁～C₅、最も好ましくはC₁～C₃アルキル、シクロアルキル、典

型的にはC₄～C₂₀、好ましくはC₆～C₁₆、最も好ましくはC₆～C₁₀のシクロアルキル、またはアルアルキル、典型的にはそのアリアル基が以下の構造式(IV)のArと同様に定義され、かつそのアルキル基が上記のとおり定義されるアルアルキルであり；〔前記R₁置換基としては：ヒドロキシ；ハライド（すなわち、F、Cl、Br、I）；構造式-O-R₂および-R₃-O-R₂（R₂とR₃は独立して、アルキル、典型的にはC₁～C₁₀、好ましくはC₁～C₅、最も好ましくはC₁～C₃アルキルから成る群から選ばれる）で表わされるエーテル基；および構造式



（R₄とR₅は、同じでも異なつていてもよく、R₂およびR₃と同様に定義される）で表わされるエステル基があげられる〕；およびこれらの混合物；

(b) 構造式



で表わされるアリーロエート陰イオン：

Arは、置換および未置換の：アリアル、典型的にはC₆～C₁₄、好ましくはC₆～C₁₀（たとえば、C₆）のアリアル、およびアルカリール、典型的にはアルキル基がC₁～C₆、好ましくはC₁～C₃であり、アリアル基が上記定義のとおりであるようなアルカリールから成る群から選ばれ、前記Ar基上の置換基はR₁に関する上記定義のとおりである；および

(c) 構造式



で表わされるアリーオレート陰イオン：

Arは構造式(IV)に関する上記定義のとおりであり、好ましくはアリアルである。

このような第3群助触媒の典型的な例としては、ナトリウムアセテート、カリウムアセテート、カルシウムアセテート、セシウムアセテート、マグ

ネシウムアセテート、カリウムエタノエート、ナトリウムプロパノエート、マグネシウムブタノエート、ストロンチウムペンタノエート、ナトリウムベンゾエート、カリウムベンゾエート、マグネシウムベンゾエート、カルシウムベンゾエート、ナトリウムナフトエート、カリウムナフトエート、ベリリウムナフトエート、ナトリウム4-（6-メチル-2-ナフチル）ペンタノエート、カリウム3-（7-メチル-1-ナフチル）プロパノエート、マグネシウム2-（4-プロピル-1-ベンジル）エタノエート、カルシウムフェノレート、ナトリウムナフトレート、カリウムナフトレート、ナトリウム3-（エトキシ）プロパノエート、カリウム4-（プロポキシカルボニル）ブタノエート、カルシウム3-（プロピルカルボニルオキシ）プロパノエート、マグネシウム2-（メチルカルボニルオキシメチル）アセテート、ベリリウム4-（エトキシカルボニルメチル）ブタノエート、セシウム4-（エトキシメチル）ベンゾエート、ナトリウム3-（プロポキシ）ナフトエ

ート、カリウムター（エトキシカルボニル）ベンゾエート、バリウム２-（ヒドロキシ）アセテート、ルビシウム２-クロロプロパノエート、マグネシウムタープロモベンゾエート、マグネシウムフェノレート、およびこれらの混合物があげられる。

好ましい第3群助触媒はNa、K、Rb、Csのアセテートである。

適当なアルカリおよびアルカリ土類金属偽ハライド助触媒（以下第4群助触媒という）は、 SCN^- 、 SeCN^- 、 TeCN^- 、 OCN^- 、 CNO^- およびこれらの混合物から成る群から選ばれる偽ハライド陰イオンを有するものである。

このような第4群助触媒の典型的な例としては NaSCN 、 NaSeCN 、 KSeCN 、 CsSeCN 、 NaTeCN 、 KTeCN 、 NaOCN 、 NaCNO 、 KOCN 、 KCNO 、 CsOCN 、 CsCNO 、 CsTeCN 、 $\text{Mg}(\text{SeCN})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{TeCN})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OCN})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CNO})_2$ およびこれらの混合物があげられる。

好ましい第4群助触媒はNa、K、Rb、Csのチオ

イド、偽ハライド、カルボキシレート、アリーロエート、アリーオレートから成る群から選ばれ、偽ハライド、カルボキシレート、アリーロエート、アリーオレート陰イオンは上記アルカリおよびアルカリ土類金属塩助触媒の陰イオンに関する定義のとおりである。

このような第5群助触媒の典型的な例は、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルホスホニウムクロライド、テトラデシルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルアンモニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、ジメチルジエチルアンモニウムアイオダイド、メチルトリエチルホスホニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、フェニルトリメチルアンモニウムブロマイド、フェニルトリメチルホスホニウムクロライド、フェニルトリエチルアンモニウムアイオダイド、フェニルトリエチルホスホニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルホスホニウムヒドロ

シアネートである。

テトラヒドロカルビルアンモニウム塩またはテトラヒドロカルビルホスホニウム塩助触媒（以下第5群助触媒という）は陽イオンと陰イオンを有している。それぞれ陽イオンは構造式 $(\text{R})_4\text{N}^+$ と $(\text{R})_4\text{P}^+$ によつて表わすことができる。式中、Rは独立して、置換あるいは未置換のアルキル、典型的には $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 、最も好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ （例えば $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ ）のアルキル、アリール好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ 、最も好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ のアリール、アルアルキルおよびアルカリール、典型的にはアルキルおよびアリール部分がそれぞれ上記のごとく定義されているようなアルアルキルおよびアルカリールからなる群から選択されるヒドロカルビル基であり：前記R置換基は上記 R_1 の置換基に関する定義のとおりである。したがつて、ヒドロカルビルという用語は、置換基、未置換基およびこれらの混合物を含むように意図されている。

第5群助触媒の陰イオンは、ヒドロキシ、ハラ

キシド、フェニルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルホスホニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムアセテート、テトラブチルホスホニウムアセテート、フェニルトリエチルアンモニウムアセテート、フェニルトリメチルホスホニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムベンゾエート、フェニルトリエチルホスホニウムベンゾエート、フェニルトリエチルアンモニウムナフトエート、テトラエチルアンモニウムフェノレート、テトラブチルホスホニウムナフトレート、テトラ２-（メトキシ）エチルホスホニウムクロライド、テトラター（プロボキシメチル）フェニルアンモニウムブロマイド、ジ３-（メトキシカルボニル）-プロピル-ジエチルホスホニウムアイオダイド、ジター（エチルカルボニルオキシ）ブチル-ジメチルアンモニウムクロライド、テトラ５-（エトキシカルボニルメチル）ペンチルホスホニウムブロマイド、テトラターヒドロキシブチルアンモニウムアセテート、テトラ３-クロロプロピルホスホニウムアセテート、

テトラメチルアンモニウムチオシアネート、テトラエチルホスホニウムセレニオシアネート、テトラ(ターメチルフエニル)アンモニウムクロライド、テトラ(3-フエニル-ノ-プロピル)ホスホニウムブロマイドである。

好ましい第5群助触媒は、未置換テトラ低級アルキル(たとえば、 $C_1 \sim C_6$ アルキル)アンモニウムのヒドロキシド、アイオダイド、ブロマイド、フルオライド、クロライドおよびアセテートである。

遷移金属含有助触媒(以下第6群助触媒という)は、陽イオンと陰イオンを有し、遷移金属陽イオンが、Fe、Co、Ni、Cu、V、Cr、Mn、Sb、Ti、Mo、Ru、Rh、Pd、およびW、好ましくはCu、Fe、Ni、CoおよびMn、最も好ましくはCu、およびこれらの混合物から成る群から選ばれるようなものである。

第6群助触媒の陰イオンは、ハライド、ポルフィリン(G. Hawley 編、the Condensed Chemical Dictionary 第9版(1977)に定義されており、

パノエート、鉄アセテート、鉄ベンゾエート、鉄ナフトエート、銅ターエチルベンゾエート、鉄ターエチルベンゾエート、ニッケルアセテート、ニッケルベンゾエート、ニッケルナフトエート、銅デカノエート、鉄ヘキサノエート、鉄フタロシアン、マンガンフタロシアン、銅フタロシアン、ニッケルフタロシアン、およびFe、Mn、CuおよびNiのポルフィリン塩がある。

好ましい第6群助触媒は、銅のブロマイド、クロライド、アイオダイド、アセテート；鉄のブロマイド、クロライド、アイオダイド、アセテート；マンガンのブロマイド、クロライド、アセテート、およびこれらの混合物である。

適当なハロゲン化水素(以下第7群助触媒という)はHF、HCl、HBr、HIである。

好ましい第7群助触媒はHI、HBr、HClである。

適切なハロゲン化炭化水素としては、炭化水素部分が飽和脂肪族、飽和脂環族、芳香族から選ばれる任意のハロゲン化炭化水素があげられる。

さらに具体的には、適切な第8群助触媒は構造

ベンゾポルフィリン類を含む)、偽ハライド、カルボキシレート、およびアリーロエートであり、偽ハライド、カルボキシレートおよびアリーロエート陰イオンは、アルカリおよびアルカリ土類金属含有助触媒に関する定義と同様であり、他の助触媒に関する適当な陰イオンの例として示されている。

第6群助触媒の典型的な例としては、 FeF_3 、 $FeCl_3$ 、 $FeBr_3$ 、 FeF_2 、 $FeCl_2$ 、 $FeBr_2$ 、 FeI_2 、 $CoCl_2$ 、 CoF_3 、 CoF_2 、 NiF_2 、 $NiBr_2$ 、 NiI_2 、 $NiCl_2$ 、 CuF_2 、 $CuBr_2$ 、 CuI_2 、 CuF_2 、 CuI 、 $CuCl$ 、 $CuBr$ 、 VF_5 、 VF_4 、 VF_3 、 VF_2 、 VO_4 、 VO_3 、 VBr_4 、 VBr_3 、 VI_3 、 CrF_2 、 CrF_3 、 CrF_4 、 CrF_5 、 CrF_6 、 $CrCl_3$ 、 $CrCl_4$ 、 $CrBr_3$ 、 $CrBr_4$ 、 CrI_3 、 $MnCl_2$ 、 $MnCl_3$ 、 $MnCl_4$ 、 $MnBr_3$ 、 MnI_3 、 $ScCl_3$ 、 $ScBr_3$ 、 ScF_3 、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiF_4 、 $MoCl_3$ 、 Mo_2Cl_{10} 、 $MoBr_4$ 、 Mo_2F_9 、 MoF_6 、 MoF_5 、 RuF_5 、 RuF_4 、 RuF_3 、 RuF_6 、 $RuCl_3$ 、 $RuCl_4$ 、 $RuCl_6$ 、 $RuBr_6$ 、 RhF_3 、 RhF_4 、 RhF_5 、 PdF_2 、 $PdCl_2$ 、 $PdBr_2$ 、 PdI_2 、 WCl_6 、 WBr_6 、 WCl_3 、 WBr_3 、 WI_3 、銅アセテート、銅ナフトエート、銅ベンゾエート、銅プロ

式



で表わすことができる。

R' は不活性置換または未置換の：アルキル、典型的には $C_1 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ 、最も好ましくは $C_1 \sim C_6$ のアルキル、アリール、典型的には $C_6 \sim C_{14}$ 、好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ 、最も好ましくは C_6 のアリール、アルアルキルおよびアルカノール(典型的にはそのアルキル基およびアリール基が上記定義のとおりである。)、シクロアルキル典型的には $C_4 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_5 \sim C_{15}$ 、最も好ましくは $C_5 \sim C_{10}$ のシクロアルキルであり； X はF、Cl、BrおよびI、好ましくはIおよびBrから成る群から独立に選ばれる少なくとも1個のハロゲンであり； n は1/0、好ましくは1/8(たとえば2/6)、最も好ましくは1/6(たとえば2/4)の整数であり；前記 R' 置換基はヒドロキシ、およびエステル置換基は構造式Ⅲの R_1 の定義のとおりである。ここに“不活性置換基”という用語は、反応条件において安

定であり、未置換のハロゲン化有機化合物とくらべて、助触媒性能に悪影響を与えないような、有機または無機の置換基を意味するものとする。

第8群助触媒の典型的な例としては、ヨードメタン、プロモメタン、ノードエタン、ノプロモエタン、ノ、2-ジプロモメタン、ノクロロエタン、ノ、2-ジクロロエタン、ノヨードプロパン、ノプロモプロパン、ノクロロプロパン、2-ヨードノメチルエタン、2-プロモノメチルエタン、2-クロロノメチルエタン、ノヨードブタン、2-ヨードブタン、2-プロモブタン、ノクロロブタン、2-メチル-2-ヨードプロパン、2-メチル-2-プロモプロパン、ノヨードノメチルプロパン、ノプロモノメチルプロパン、ノクロロノメチルプロパン、ノヨードノ、ノジメチルエタン、ノクロロノ、ノジメチルエタン、ベンジルアイオダイド、フェニルヨードメタン、フェニルクロロメタン、フェニルプロモメタン、ノ、2-ジクロロベンゼン、2-プロモエタ

ノール、2-クロロエタノール、2-ヨードエタノール、ノフェニル-2-ヨードエタン、ノフェニル-4, 4-ジクロロブタン、ノ(ノ、2-ジクロロエチル)ベンゼン、ノ(ノクロロプロピル)ナフチレン、およびこれらの混合物がある。

好ましい第8群助触媒は、プロモメタン、ノプロモブタン、ノヨードブタン、ノプロモノ、ノジメチルエタン、ノヨードノ、ノジメチルエタン、2-ヨードブタン、2-プロモブタン、2-メチル-2-ヨードプロパン、2-メチル-2-プロモプロパン、2-プロモエタノール、2-クロロエタノール、2-ヨードエタノール、およびこれらの混合物である。

最も好ましい第8群助触媒はヨウ素を含むものであり、ノヨードブタン、ヨードメタン、2-ヨードブタン、2-メチル-2-ヨードプロパン、2-ヨードエタノール、およびこれらの混合物があげられる。

適当なIII-b、IV-b、V-bおよびVI-b族

金属ハライド(コットン-ウィルキンソン)

"Advanced Inorganic Chemistry" 第3版(1972)(以下第9群助触媒という)の典型的な例としてはAl、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb、P、Si、As、Sb、Bi、S、Se、TeおよびPoのハライドがある。

第9群金属ハライドの具体例としては、 $AlCl_3$ 、 $GaBr_3$ 、 $TlCl_3$ 、 $SiCl_4$ 、 $SbBr_4$ 、 PI_3 、 PBr_3 、 SbF_5 、 $SbBr_3$ 、 SbI_3 、 $BiCl_3$ 、 $BiBr_3$ 、 AsI_3 、 $AsBr_3$ 、 $AsCl_3$ 、 SeF_4 、 $SeCl_4$ 、 $SeBr_4$ 、 TeF_4 、およびこれらの混合物がある。

適当なハロゲン助触媒(以下第10群助触媒という)は F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 である。

上記第1~第10群助触媒の1種以上の助触媒は、単独で、あるいは同じ群の1種以上の助触媒および/または前記群の残りの群の1種以上の助触媒と併用して、それが存在しない場合のヒドロキシル化反応速度に対してその速度および/または選択率を大きくするのに有効な量で使用することができる。

したがって、助触媒の使用量は任意であるが、

有効量は、使用する担持オスミウム触媒中のオスミウムの全モル数に対して典型的には約0.1~約10.000モル%、好ましくは約0.50~約1.000モル%、最も好ましくは約1.0~約500モル%である。

担持オスミウム触媒は、助触媒を含む反応混合物が通過する固定床として一般に使用することができるので、上記助触媒の量は、ヒドロキシル化反応の際に、所定時間に担持オスミウムの固定床と接触する反応混合物の容積(以下"有効容積"という)に対して決定されることが好ましい。たとえば上記モル%は反応混合物の有効容積に含まれる。

助触媒は常に担持オスミウム触媒とともに使用されることが意図されているが、第2群助触媒と同様に作用する酸化マグネシウムのような支持体は、それ自身が助触媒としての働きを有することはいりまでもない。

好ましい助触媒の組み合わせとしては、少なくともノボの部ノ群助触媒と第2～第9群(たとえば第6群または第8群)助触媒の少なくともノボとの組み合わせがある。

最も好ましい助触媒は、部ノ群および/または第8群助触媒である。

適当な助触媒の組み合わせの典型的な例としては、 CuBr_2 と NaCl ； CuCl_2 と NaBr ； FeCl_3 と NaCl ； CuBr_2 とテトラエチルアンモニウムクロライド； FeCl_3 と KBr ； FeBr_3 と CsCl ； CuI と NaBr ；および n -ブチルアイオダイドと NaI がある。

オレフィンを酸化するのに使用できる酸化剤は、有機ヒドロパーオキシド、過酸化水素、および酸素である(ここに「酸素」という用語は酸素単独の場合のほか酸素含有ガスも意味するものとする)。

好ましい酸化剤は有機ヒドロパーオキシドである。一般的な有機ヒドロパーオキシドは一般式：



を有するような化合物である。式中 R'' は置換基

ネート、2-メチル-2-ヒドロパーオキシプロパン酸、ピロールヒドロパーオキシド、フランヒドロパーオキシド、2-ブチルヒドロパーオキシド、シクロヘキシルヒドロパーオキシド、ノ-フェニルエチルヒドロパーオキシドが挙げられる。

最も好ましい有機ヒドロパーオキシドとしては t -ブチルヒドロパーオキシド、エチルベンジルヒドロパーオキシド、および t -アミルヒドロパーオキシドが挙げられる。これらのヒドロパーオキシドに対応する炭化水素を分子状酸素によつて酸化することによりしばしば得ることができる。その際副生成物としてアルコールも生成する。例えばイソブタンを分子状酸素で酸化すると t -ブチルヒドロパーオキシドと t -ブチルアルコールが生成する。このアルコールは希釈剤すなわち溶媒として働くのでこのアルコールをヒドロパーオキシドから分離する必要はない。

有機ヒドロパーオキシドの使用量は厳密なものではなく大幅に変えることができる。一般にこの有機ヒドロパーオキシドの使用量は化学量論的必

たは未置換の；アルキル、典型的には約 C_8 ～約 C_{10} 、好ましくは約 C_8 ～約 C_{10} 、最も好ましくは約 C_8 ～約 C_9 。アルキル；アリール、典型的には C_6 ～ C_{11} 、好ましくは C_6 ～ C_{10} 、最も好ましくは C_6 。アリール；アルアルキルおよびアルカリール、この場合そのアリールおよびアルキル基は上記定義の通りである；シクロアルキル、典型的には約 C_6 ～約 C_{10} 、好ましくは約 C_6 ～約 C_{10} 、最も好ましくは約 C_6 ～約 C_8 。シクロアルキル；ならびにノ～約5個の炭素と好ましくは3～約20個の炭素を有するオキササイクリックおよびノ～約5個の炭素と好ましくは約3～約20個の炭素を有するアザサイクリックであり；および前記 R'' 基の置換基にはハロゲン、ヒドロキシ、エステルおよびエーテル基が含まれる。

適当な有機ヒドロパーオキシドの代表的な例としては、エチルベンジルヒドロパーオキシド、 t -ブチルヒドロパーオキシド、 t -アミルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2-メチル-2-ヒドロパーオキシ-メチルプロピオ

酸より少ない(すなわち有機ヒドロパーオキシド対ヒドロキシル化すべきオレフィン中のエチレン系不飽和結合のモル数の比はノ：ノより小さい。)従つてオレフィンをヒドロキシル化するのに有効でないかなる量のヒドロパーオキシドを用いることもできるが、オレフィン中のエチレン系不飽和結合のモル数対有機ヒドロパーオキシドのモル数の比は約0.5：ノ～約100：ノ、好ましくは約ノ：ノ～約20：ノ、最も好ましくは約2：ノ～約10：ノとなるようにするのが好ましい。

有機ヒドロパーオキシドは無水の形で反応混合物に加えることもできるが、ヒドロパーオキシド水溶液の重量に対して約ノ～約99%、好ましくは約ノ～約90%、最も好ましくは約20～約70%のヒドロパーオキシドを含む水溶液として用いるのが好ましい。

もう一つの好ましい酸化剤は H_2O_2 である。 H_2O_2 の使用量は有効基の範囲で広く変えることができる。したがつて、オレフィンのエチレン系不飽和結合対 H_2O_2 の有効モル比は約0.5：ノ～約100：

1、好ましくは約1:1～約20:1、最も好ましくは約2:1～約10:1で変えることができる。

H_2O_2 は無水の形であるいは水溶液として使用できる。水溶液は、水溶液全体の重量に対して H_2O_2 を一般に約3～約99.9%、好ましくは約20～約75%、最も好ましくは約20～約45% (たとえば25～35%) 含んでいる。酸素または酸素含有ガス混合物 (たとえば、 N_2 のような1種以上の不活性ガスまたは空気を含む) を酸化剤として使用する場合、少なくとも1種の第6群助触媒を併用することが望ましい。

酸素対オレフィンのエチレン系不飽和結合のモル比も極めて広範囲に変えることができるが、安全上の理由から、爆発限界の範囲外に保たれる。この爆発限界は一般に重量%比で表わされる。

たとえば、エチレンまたはプロピレンをヒドロキシル化する場合、酸素が過剰の場合には、この比は典型的には、酸素およびオレフィンの全重量に対して酸素が約98%以上、オレフィンが約2

%以下である。また、オレフィンが過剰の場合には、酸素の濃度は一般に約10重量%であり、オレフィンは約90重量%である。酸素が過剰の場合、反応の進行にしたがつて、反応中にオレフィンを加えることができる。また、オレフィンが過剰の場合、酸素の消費にしたがつて反応中に酸素を加えることができる。

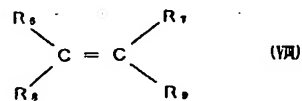
ヒドロキシル化反応の際、水を存在させることも重要である。その理由は、水が、得られるグリコール中のヒドロキシル基の1つを構成する酸素分子の1つを与えると考えられるためである。この水の源は重要ではない。したがって、 H_2O_2 とオレフィンとの反応中に形成される水が、この反応に必要な水分を与えることができる。水は独立に、好ましくは有機ヒドロパーオキシドの溶液として加えることもできる。従つて水はヒドロキシル化すべきオレフィンのエチレン系不飽和結合のモル数に対して少なくとも化学量論モル比で供給されおよび/または初めの反応混合物中に存在する。この比はまた反応開始後いかなる時点におい

ても反応混合物中において保たれていることが好ましい。従つて反応混合物中の水の存在量は、反応混合物中における水対ヒドロキシル化すべきオレフィンのエチレン系不飽和結合のモル比が約1:1～約100:1、好ましくは約1:1～約50:1、最も好ましくは約1:1～約20:1である。このようなモル比は一般に反応混合物 (そこで生成する水も含む) 中の水の量を反応混合物の全重量に対して重量で約1～約90%、好ましくは約15～約85%、最も好ましくは約20～約60%となるようにコントロールすることによつて達成される。水の使用量は反応混合物が水相と有機相とに分離するより少ない量が多い方が好ましいがこのことは重要なことではない。

本発明によりヒドロキシル化することができるオレフィンは、少なくとも1個のエチレン系不飽和結合を有し、このようなヒドロキシル化反応を実施する技術分野において周知の、不飽和の、脂肪族または脂環式化合物を含んでいる。一般にこの化合物は $C_2 \sim C_{10}$ 、好ましくは $C_2 \sim C_{10}$ 、

最も好ましくは $C_2 \sim C_4$ である。この化合物は、直鎖または分枝鎖の、モノオレフィン、ジオレフィンまたはポリオレフィンの、共役または非共役化合物である。この化合物は次のような置換基をもつこともできる：アリール、好ましくは $C_6 \sim C_{16}$ アリール、アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、またはアルアルキルおよびアルカリール、ただしそのアルキル基とアリール基は上配定数のとおりである、ならびにヒドロキシ、カルボキシル、アンハイドライドのような官能基。

典型的なオレフィンは次の構造式によつて表わされるような化合物である。



式中、 R_2 、 R_1 、 R_3 、 R_4 は、同一でも異なつていてもよく；水素；置換または未置換の：アルキル、アリール、アルアルキル、アルカリールヒドロカルビル基、ただしこのようなヒドロカ

ヒドロキシシル化することができ、少なくともノ
 鋼のエチレン系不飽和結合をもつ代表的なオレフ
 インとしては次のものがあげられる：エチレン、
 プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテ
 ン、ペンテン-1、ペンテン-2、ヘキセン、イ
 ソヘキセン、ヘブテン、3-メチルヘキセン、オ
 クテン-1、イソオクテン、ノネン、デセン、ド
 デセン、トリデセン、ペンタデセン、オクタデセ
 ン、アイコセン、ドコセン、トリコセン、テトラ
 コセン、ペンタコセン、プタジエン、ペンタジエ
 ン、ヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、
 トリデカジエン、アイコサジエン、テトラコサジ
 エン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロ
 ヘブテン、メチルシクロヘキセン、イソプロピル
 シクロセキセン、ブチルシクロヘキセン、オクチ
 ルシクロヘキセン、ドデシクロヘキセン、アク

適當な溶媒の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、デカノール、 ϵ -ブチルアルコール、 ϵ -アミルアルコール、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、アセトフェノン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジ-n-ブチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、ジベンジルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエ

最も好ましいオレフィンは、エチレンおよびプロピレンである。

水と一部不混和性の溶媒も、好ましくはないが使用できる。不活性溶媒とは、反応の進行中に酸化を受けられないような溶媒を意味する。

適当な不活性有機溶媒は、反応条件において支持体や支持体に吸着されたオスmium化合物を溶解せず、また好ましくは還元性官能基をもち、C、

好ましい溶媒は水と実質的にあるいは完全に混合するようなものであり、例えばヒューテルアルコール、メタノール、アセトニトリルである。

最も好ましい溶媒は有機ヒドロパーオキシドから得られる生成物アルコールまたは有機ヒドロパーオキシドから誘導されたグリコールとアルコールの混合物である。

例えば ϵ -ブチルヒドロパーオキシドを用いてエチレンをヒドロキシル化する場合、好ましい溶媒は ϵ -ブチルアルコールまたはエチレングリコールと ϵ -ブチルアルコールの混合物であり、 ϵ -ブチルアルコールは ϵ -ブチルヒドロパーオキシドから反応系中で形成される。

オスミウム化合物が支持体に化学的に吸着される場合、すなわち、オスミウム化合物が支持体と化学反応する場合には、支持体から触媒を解離さ

せることがないような溶媒を選択することが必要である。しかし、オスミウム化合物が支持体によつて物理的に吸着されるだけである場合には、オスミウム化合物が溶解しないような溶媒を選択する。そうしないと溶媒が支持体からオスミウム化合物を溶解してしまふことがある。この場合、上記生成物アルコール以外の溶媒を使用しないことが望ましい。さらに、物理的に吸着されたオスミウム化合物が反応混合物中の他のいずれかの成分に溶解する場合にはこのような化合物は使用すべきではなく、代わりに、適当な化学的に吸着された担持触媒を使用すべきである。

化学的に吸着された触媒とともに使用するのに適した助触媒を選択する際にも、同様の考慮を払うべきである。たとえば、Na、K、Rb および Cs の水酸化物のような成る種の助触媒は、ヒドロキシル化反応の際に、アルミナのような成る種の支持体からオスミウムを浸出することがある。

不活性溶媒は少なくともオレフィンと酸化剤に關して均一な溶液を得るのに十分な量で使用され

ることが好ましい。典型的にはその使用量は反応混合物の全重量に対して約0～約90%、好ましくは約20～約80%、最も好ましくは約20～約50%である。

ヒドロキシル化反応を行う際の反応混合物のpHは、一般に約4以下好ましくは約6以下とならないようにするのが好ましいが正確に制御する必要はない。同様にこの反応はpHが4以下および12以上においてもなお進行するけれども、反応混合物のpHは約12を越えないようにするのが好ましい。従つて反応混合物のpHは一般に約4～12、好ましくは約5～約12、最も好ましくは約6～約12の間に保たれる。反応混合物のpHは一般的な緩衝液あるいは所望により塩基を用いることによつて制御することができる。pHコントロールは、助触媒の塩基またはポリシンのようなその他の塩基、あるいは緩衝液を用いて行ひのが好ましい。

しかし、担持オスミウムハライドまたはオキシハライド触媒とともに、 H_2O_2 を酸化剤として使用する場合、反応混合物の初期pHを、中性～塩基

性たとえば、典型的には約7～14、好ましくは約7～約12、最も好ましくは約7～約10に保つことが必要である。pHは反応中ずつとこのようなレベルに保つのが好ましい。

本発明を実施するには、オレフィン、水、酸化剤、担持オスミウム触媒、助触媒、および任意に不活性溶媒を、オレフィンを十分にヒドロキシル化する、すなわち、そのエチレン系不飽和結合の少なくとも1個を対応するジオールに転換するのに十分な方法および条件下で接触させる。

ヒドロキシル化反応は、固定床またはスラリーの形態の担持オスミウム触媒を用いて行うことができる。いずれの場合も、酸化剤、助触媒、水およびオレフィンを含む反応混合物を調製することにより行われる。この反応混合物は、スラリー状態で操作する場合、さらに担持オスミウム触媒の懸濁液を含むことになる。この液体反応混合物の個々の成分を混合する方法ならびにその順序は重要ではない。しかし酸化剤として有機ヒドロペーオキシドを用いる場合には、担持オスミウム触媒お

よび助触媒、ならびに使用する場合には緩衝液を溶媒と混合してスラリー状とし、次いで、有機ヒドロペーオキシドおよびオレフィンを加えるのが好ましい。

したがつて、反応混合物は一般に：(a)担持触媒、助触媒、および存在する場合には他の添加剤（たとえば緩衝剤）の重量を含まない反応混合物の重量に対して、約1～70%、好ましくは約5～約60%、最も好ましくは約10～約50%の有機ヒドロペーオキシドと；(b)スラリー状態で操作する場合には前記特定量の担持オスミウム触媒と；(c)前記特定のモル比制限を受け、かつ、担持触媒および存在する場合には他の添加剤（たとえば緩衝剤）および助触媒の重量を含まない反応混合物の全重量に対して、約1～約98%、好ましくは約10～約80%、最も好ましくは約30～約60%の水と；(d)担持触媒、他の添加剤および助触媒の重量を含まない反応混合物の重量に対して約0～約99%、好ましくは約20～約80%、最も好ましくは約30～約60%の不活性有機溶媒；

および(e)以下に示す量のオレフィンを含んでいる。助触媒を使用する場合、所望のpHをコントロールする緩衝剤となるように、上記有効量を使用する。

酸化剤として H_2O_2 水溶液(上記定量のとおり)を使用する場合、担持触媒、他の添加剤、および助触媒を含まない反応混合物の重量に対して、約1～約70%、好ましくは約5～約60%、最も好ましくは約10～約50%含まれているのが好ましい。

不飽和ガス状オレフィンからスラリー法によつてエチレングリコール、プロピレングリコールあるいはその他の生成物を製造するには、オレフィン、および酸化剤として使用されている場合には酸素を、上記成分を含む反応混合物中に吹き出すか、あるいは加圧下に導入する。しかし、反応は液相中で行われる固定床またはスラリー法が好ましい。したがつて、ガス状反応体を液相中に保持するのに十分な圧力を使用することが好ましい。また、反応の圧力は重要ではなく、大気圧、大気圧以下、あるいは大気圧以上であることができる。

は均質反応混合物を調製し、この反応混合物を、担持触媒を入れた固定床式反応器に、反応温度で、反応混合物が反応器の出口に到達するまでに反応が実質的に完了するような速度で、好ましくは連続的に通過させる。

各種の固定床式反応器が有用であることがわかる。多数の管型熱交換器をもつ反応器は満足すべきものである。

スラリー法では、上記成分と、懸濁した担持オスミウム触媒を含有する反応混合物をオレフィンとともに反応容器に入れる。一般に約0.5～約24時間、好ましくは約0.5～約12時間、最も好ましくは約0.5～約2時間で反応は完了する。

連続式スラリー法の場合には、反応混合物が反応器出口に到達するまでに実質的に反応が終了するような速度で、上記成分を、スラリー化した担持触媒をたとえば毎週によつて保持するような細長い反応器の入口に導入する。このスラリー法は、2つ以上の上記タンク式反応器を連結し、反応器の液レベルを保つような速度で反応体混合物成分

オレフィン反応体が液体であるか、加圧下に反応混合物中に溶解している場合には、反応混合物中の濃度は一般に、上記成分(a)～(e)の重量を含む反応混合物の全重量に対して、約1～約98%、好ましくは約10～約80%、最も好ましくは約10～約60%である。

ヒドロキシル化反応を行う温度は広範囲に突えられるが、反応混合物を液相中に保持することが好ましい。したがつて、一般にこの反応温度は約0～約250℃、好ましくは約20～約150℃、最も好ましくは約30～約130℃である。

上記範囲より高い温度では、反応速度は著しく高くなるが、一般に選択性が極めて低下する。また反応温度が極めて低いと、たとえ約0℃以下では、反応速度は商業的に好ましくない程度まで低くなる。したがつて、反応温度は重要ではなく、広範囲に突えられるが、一般に上記範囲以外の温度で行われることはない。

好ましい固定床法では、酸化剤、助触媒、水およびオレフィンを含む液体反応混合物、好ましく

を計量チャージすることにより、反応を半連続的に行うことができる。

さらに、反応の進行中に、反応条件および/または、反応体、溶媒、触媒、助触媒、およびpHコントロール添加剤の濃度を変えることにより上記いずれの方式の反応も行いことができる。したがつて、温度、圧力、触媒濃度、酸化剤濃度、および/またはオレフィン濃度を変えることによりこの反応を行うことができる。

液相の反応体を用いてヒドロキシル化反応を行うことが好ましいが、酸化剤として酸素または酸素含有ガスを用いる場合、反応体は担持オスミウム触媒と接触するので、担持オスミウム触媒に上記第6群助触媒の少なくとも1種が沈着していることを条件として、気相の反応体を用いてヒドロキシル化反応を行うことができることも意図されている。

固定床法あるいはスラリー法いずれにおいても、未反応オレフィンを除去した後の反応混合物は、生成したグリコール、有機ヒドロパーオキシドを

用いた場合、これから誘導されたアルコール、副生成物、溶媒、水および助触媒（助触媒が反応混合物に可溶性である場合）を含む溶液である。

次に反応混合物を蒸留して、生成物および存在する場合には副生成物を助触媒から分離し、助触媒は再使用する。

このように、担持触媒を使用すると、高価でしかも有毒なオスミウム触媒をヒドロキシル化反応器中に保持して反応を行うことができ、生成物の分離を行い下流の処理工程にオスミウム触媒を搬送する必要がなくなる。これによつてオスミウムの損失がなくなり、またヒドロキシル化反応器の下流における装置の漏れに関連する問題がなくなる。

以下の実施例は本発明を例示するために示されている。しかしながら本発明はこれらの実施例に記載された内容に限定されないということが理解されなければならない。実施例中ならびに明細書中のすべての部および百分率は他に明記されていない限り重量による。

瓶で一晩、すなわち18〜20時間撹拌する。次にこの混合物を濾過し、回収した固体をメチレンクロライドで3回洗浄する。

実施例2

次の実施例は Al_2O_3 に担持したオスミウムカルボニル触媒の製法を示すものである。

製法は、Deeba, M. と Gates, B.C., 67 J. of Catalysis, 302-303 (1981) に記載されており、担持触媒は、この論文の著者の一人である Gates 教授から入手した。

以下の実施例の多くのものは現在形で書かれているが、このような実施例も実際に実施されたものを示していることが理解されなければならない。

以下の実施例において他に明記されていない限り選択率、変換率および収率は次のように計算されている。

$$\text{選択率 (\%)} = \frac{\text{生成グリコールのモル数}}{\text{消費された酸化剤のモル数}} \times 100$$

$$\text{変換率 (\%)} = \frac{\text{消費された酸化剤のモル数}}{\text{チャージした酸化剤のモル数}} \times 100$$

$$\text{収率 (\%)} = \text{変換率 (\%)} \times \text{選択率 (\%)} \quad (1)$$

実施例1

以下の実施例は Al_2O_3 に担持した $Os_3(CO)_{12}$ 触媒の製法を示すものである。

反応容器に、シクロヘキサン100g、アルファプロダクト製酸化マグネシウム粉末5g、および $Os_3(CO)_{12}$ 0.050gを真空で加え、オスミウムカルボニルの飽和溶液をつくる。この混合物を容

更に具体的に、上記論文によれば、 $Os_3(CO)_{12}$ を溶解し、ガンマーアルミナ（表面積185m²/g）を懸濁したn-オクタン溶液をリフラックスする。しかし、このアルミナ支持体は、300psiの N_2 ガスを流してこれと接触させることによりデヒドロキシル化してからn-オクタン溶液中に入れる。

実施例3

オスミウムカルボニルを次のようにして Al_2O_3 に担持する。

オスミウムカルボニル $Os_3(CO)_{12}$ 0.33gをフラスコに入れ、95psiのヘプタン250mlに部分的に溶解させる。この部分溶液に直径1/8インチ（3.2mm）のアルミナ球30gを加える。次にこのフラスコを水浴中100psiで6時間回転させる。すると黄色溶液が無色になつた。液体と懸濁しているアルミナ粉末をできる限り、デカントにより除去する。デカントした後フラスコ中に残つた固形物をヘプタンで洗い、再度デカントする。この担持触媒をメチレンクロライド50mlで3回

洗い、室温で真空乾燥する。

実施例 4

$\text{Os}_5(\text{CO})_{12}$ 0.16 g、ヘプタン 150 ml、および直径 1/8 インチ (3.2 mm) のマグネシアペレット 30 g を用い、実施例 3 の方法にしたがつてマグネシアに担持したオスミウムカルボニルをつくる。

実施例 5 A

オスミウムと炭素の重量比に対してオスミウム金属を 1 重量% その表面に沈着させた炭素チップをイングランド・インダストリーズ・Inc. から入手した。

実施例 5 B

オスミウムとシリカの重量比に対してオスミウムを 1 重量% 沈着させたシリカ (SiO_2) チップをイングランド・インダストリーズ・Inc. から入手した。

実施例 5 C

オスミウムとアルミナの重量比に対してオスミウム金属を 5 重量% 沈着させたアルミナ (Al_2O_3)

この実施例は、支持体自身が助触媒としての機能を果たす酸化マグネシウムのような塩基性支持体の有効性を示している。

実施例 7

コンデンサ、滴下ロート、マグネチックスターラをとりつけた 3 口の 100 ml フラスコに、 t -ブチルアルコール (20.0 g)、1-オクテン (44.8 g)、水 (1.0 g)、NaI (0.03 g) および実施例 1 にしたがつてつくつた $\text{Os}_5(\text{CO})_{12}/\text{MgO}$ 担持触媒を入れる。室温 (26°C) で、 t -ブチルアルコールに溶解した 90 重量% t -ブチルヒドロパーオキシド溶液 2.0 g を、撹拌しながら 2 分間かけて滴下する。滴下終了後 12 時間してから、反応混合物を GLC で分析する。ヒドロパーオキシドが完全に変換し、1,2-オクタンジオールの選択率は 84% である。結果を表 1 に示す。

実施例 8

実施例 2 で得られる $\text{Os}_5(\text{CO})_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.2 g)、 t -ブチルアルコール (TBA) (20.0

特開昭 59-27840 (24)

支持体 (商品名 "5% オスミウム・オン・アルミニウム" [SIC]) を、K・アンド・K・ラボラトリーズから入手した。

実施例 6

t -ブチノール 40.98 g、90% t -ブチルヒドロパーオキシド水溶液 10.00 g (100 mM) 内部標準 3-エチル-3-ペンタノール 2.32 g、および水 6.70 g の混合物を、反応容器中で 70°C まで加熱し、エチレンで 700 psig (49.2 kg/cm²) まで加圧し、ステンレスチューブに 2~60 ml/分の速度で 50 分間循環させる。このステンレスチューブは 1/2 インチ (30.5 cm) × 0.5 インチ (1.27 cm) 外径であり、底はグラスウールのプラグで栓をし、実施例 4 でつくつたマグネシウム担持オスミウムカルボニル触媒 5.0 g が入っている。40°C まで冷却後、過剰のエチレンを排気し、反応混合物を容器にあげ、ガスクロマトグラフィー (GLC) により分析すると、エチレングリコール 50 mM が生成していることを示す。結果を表 1 に示す。

g)、水 (1.0 g)、NaI (0.03 g)、および 1-オクテン (44.8 g) の混合物を、コンデンサ、滴下ロート、マグネチックスターラを備えた 100 ml の 3 口フラスコに入れる。室温 (26°C) で t -ブチルヒドロパーオキシド (2.0 g、90% TBA 溶液) を、撹拌しながら 2 分間かけて滴下する。12 時間後、ヒドロパーオキシドが完全に変換し、1,2-オクタンジオールの選択率は 51% である。約 35% のケトールも得られる。これも販売可能な飼生物である。結果を表 1 に示す。

実施例 9 ~ 12

それぞれマグネチック撹拌子を入れた 4 つのガラス容器に、0°C で次のものを次の順序で入れる。

- (I) アルミナに担持した 5% オスミウム触媒 0.5 g (実施例 5 C) ;
- (II) 表 1 に示す助触媒 0.1 mM を含む水溶液 1.0 g ;
- (III) イソブテンの水性 t -ブチルアルコール原液 42.0 g、この原液の組成は次のとおり : t -

ブチルアルコール (76.1g)、イソブテン (14.4g)、水 (9.5g) ;

(M) α -ブチルヒドロパーオキシド70重量%を含む水溶液1.28g (10.0 mM)。

この容器にしつかり栓をし、混合物を室温で18~20時間攪拌する。栓をとり、イソブテンの発生が止まるまで攪拌を続ける。テトラグリム内部標準1.11gを加える。この混合物を伊過して触媒を除去し、GLC分析を行う。表Aに示す量のイソブチレングリコールの生成がみられる。これらの結果も表に示す。

表 A		
実施例番号	助触媒	イソブチレングリコール (mM)
9	NaI	9.3
10	NaOH	8.4
11	NaO ₂ CCH ₃	5.0
12	なし	2.3

さらに、実施例9で得られる伊過反応混合物を

この実施例は、助触媒のヨウ素イオンがこの担持触媒に吸着されていないこと、およびその存在が望ましい場合には試薬とともに添加する必要があることを示している。

実施例14

実施例13に示した試薬のほか、伊過触媒にNaIの1.5重量%水溶液1.0gを加えたほかは、実施例13を繰り返す。実施例9の操作にしたがつてヒドロキシル化反応および分析を行う。この分析から、イソブチレングリコール7.9 mMの生成と、伊過反応混合物中に検出可能なオスミウムが存在しないことがわかる。結果を表1に示す。

実施例15

マグネチック攪拌子を入れたガラス容器に、90% α -ブチルヒドロパーオキシド(残りは α -ブチルアルコール5%と水5%)8.0g、 α -ブチルアルコール35.2g、水26.5g、3% NaI水溶液2.0g、実施例9~12で使ったイソブテン原液168.0g、および実施例5Cの5%アルミナ担持オスミウム0.32gを入れる。こ

X線蛍光分析にかけると、オスミウム(検出限界2 ppm)がないことを示している。しかし、オスミウムは、NaOHを用いた実施例10の伊液から検出される。これらの実施例は、助触媒を使用することの効果、およびヨウ化ナトリウムがこの点においてすぐれていることを示している。実施例9の伊過反応混合物中にオスミウムが検出されないことはまた、触媒が反応中支持体から除去されないことを示している。しかし、実施例10でオスミウムが検出されることは、助触媒支持体とオスミウム化合物の特定の組み合わせが最もよく回避されていることを示している。

実施例13

実施例9の伊過触媒をガラス容器に入れ、水1.0g、実施例9~12で使ったイソブテン原液42.0g、および α -ブチルヒドロパーオキシドの70%水溶液1.28gを加える。この混合物を実施例9~12と同様に処理する。分析により、イソブチレングリコール3.1 mMの生成していることがわかる。結果を表1に示す。

の容器に栓をし、混合物を室温で一晩(18~20時間)攪拌する。栓をとり、イソブテンの発生が止まるまで混合物を攪拌する。混合物を伊過して触媒を除去する。触媒を90容量% α -ブチルアルコール水溶液20mlで洗う。伊液と洗液を合せると209.2gの無色透明の液が得られる。この液の試料(16.8g)をオスミウム分析用として残し、残りを常圧蒸留すると α -ブチルアルコールの水溶液180.0g(b.p. 78-90)が、次いで真空蒸留するとイソブチレングリコール5.0g(b.p. 45-60/0.1 mm)が得られる。このグリコールは、CDCl₃溶液中、H-NMRスペクトルにより同定する。内部標準:テトラメチルシラン、(ppm)、1.17、s(6H, メチル)、3.37、s(2H, メチレン)、4.12、s(2H, ヒドロキシル)。この実施例では、選別率は蒸留によつて実際に回収されたグリコールのモル数に基づいている。そのグリコールの同定は分光分析法による。オスミウムの分析から、その検出限界が2 ppmであることを条件として、

反応混合物の残りの試料、蒸留したトープタノール水溶液、およびイソブチレングリコール中に、オスミウムは存在していない。したがって、探索性オスミウム類はこの被験液体中において生成されず、存在もしていないことがわかる。変換率と選択率の結果を表1に示す。

実施例16~19

グラスウールで栓をし、300 mlチタン製オートクレーブに直列に接続した1/2インチ(30.5 cm)×1/2インチ(1.27 cm)外径の管に、実施例16~19それぞれについて異なる種類の担持触媒を充填する。この担持触媒の種類および量は表Bに示す。各実施例について、チタン製オートクレーブに、トープチルアルコール40.83 g、90%トープチルヒドロパーオキシド水溶液10.00 g(100 mM)、および3-エチル-3-ペンタノール内部標準2.32 gの混合物を入れる。この混合物を70℃まで加熱し、オートクレーブをエチレンで700 psig(49.2 kg/cm²)に加圧する。次いでNaI 0.15 gの水6.60 g溶

液をこのオートクレーブに入れる。得られた混合物を、このオートクレーブから12~20 ml/分の速度で触媒固定床に連続的に循環し再びオートクレーブに戻す。表Bに示す反応時間経過後、反応混合物を40℃まで冷却し、過剰のエチレンを排出し、オートクレーブの内容物をセラム栓付容器にあげる。得られた反応混合物をガス液体クロマトグラフィ分析すると、表Bに示すようなエチレングリコールの生成を示している。変換率と選択率の結果を表1に示す。これらの実施例は、担持触媒と助触媒を用いて、連続固定床プロセスで使用できることを示している。

実施例20~25

実施例18で使用したアルミナ担持オスミウムカルボニル触媒を固定床管中に残し、実施例18と同様にさらに6バッチの反応混合物(実施例20~25に示す)の変換に再使用する。トープチルアルコール、トープチルヒドロパーオキシド、3-エチル-3-ペンタノール、ヨウ化ナトリウム、および水の量は、各バッチにおいて実施例18と同じであり、循環速度、反応温度、圧力も同じである。反応時間は表1に示す。生成したエチレングリコールの量は表Bに示す。変換率と選択率の結果は表1に示す。

B

表

実施例番号	担持触媒	担持触媒の重量(g)	反応時間(分)	生成したエチレングリコール(mm)
16	/5Os/C	5.0	65	36
17	/5Os/SiO ₂	5.0	95	59
18	Os ₂ (CO) ₁₂ /M ₂ O ₃	10.0	30	58
19	Os ₂ (CO) ₁₂ /MgO	15.0	120	71

特開昭59-27840(27)

実施例番号	表 C	
	生成エチレングリコールの量 (mM)	$Os_3(CO)_{12}/Al_2O_3$ の再使用
20	65	1回目
21	56	2回目
22	64	3回目
23	63	4回目
24	65	5回目
25	67	6回目

これらの実施例は固定床連続プロセスにおいて担持触媒が再使用可能であることを示している。

実施例26および27

これらの実施例は、支持体がオスミウム触媒だけでなく促進剤も担持している担持触媒を例示するものである。

A. ヨウ化水素酸の9%水溶液200gに強塩基性イオン交換樹脂アンバーライトIRA-400(OH^-)50ml(70 meq.)を加え、18~20時間攪拌する。これによつて樹脂中の OH^- 対イオ

表1に示す。

実施例番号	表 D		
	樹脂	樹脂中のハライド分析値 (meq./g)	生成したイソブチレングリコールの量 (mM)
26	IRA-400(I^-)	2.3	9.3
27	IRA-400(Br^-)	2.2	2.0

実施例28~30

実施例26で得られた伊過した樹脂触媒をガラス容器に入れ、実施例9~12で使用したイソブテン原液42.0gおよび70%1-ブチルヒドロパーオキシド水溶液1.28gを加える。この容器に栓をし、内容物をマグネチックスターラーで、室温において攪拌する。イソブテンを蒸発させ、テトラグリム内部標準1/1/9を加え、混合物を伊過する。この樹脂触媒残渣を同じ反応条件で再び使用し、もう一度全プロセスを繰り返す。得られた3回の反応混合物から得られる伊液を分析する。イソブチレングリコール生成量を表Eに示す。交換率と選択率の結果を表1に示す。これらの実

施例は I^- に変わり、IRA-400(I^-)ができる。この操作を、HIの代わりにHBr酸を用いて繰り返しIRA-400(Br^-)をつくる。この2種のハロゲン化支持体を伊過して液体を除去し、水洗し、18時間真空乾燥する。IRA-400(Br^-)とIRA-400(I^-)のハライドイオン含有量を測定する。これを表1に示す。

B. 各樹脂1.0gと、2.5%四酸化オスミウムの1-ブチルアルコール溶液0.20g、実施例9~12で用いたイソブテン原液42.0gを、密栓した容器中、室温で2日間攪拌し、上記ハロゲン化樹脂に四酸化オスミウムを吸着させる。容器と内容物を-5℃まで冷却し、それぞれに、70%1-ブチルヒドロパーオキシド水溶液1.28gを加える。容器に再び栓をし、内容物を室温で一晩(16~20時間)攪拌する。イソブテンを蒸発させ、テトラグリム内部標準1/1/9を加え、伊過した後、GLC分析する。イソブチレングリコールの量を表1に示す。交換率と選択率の結果を表1に示す。

実施例は樹脂担持触媒が再使用できることを示している。

実施例番号	表 E	
	IRA-400(I^-)の再使用	イソブチレングリコールの生成量 (mM)
28	1回目	9.2
29	2回目	9.5
30	3回目	9.4

比較例1

MgO支持体からオスミウムカルボニル触媒を除去した程かは、実施例7を繰り返す。12時間経過しても反応は起こらない。

比較例2

この実施例は、オスミウム含有触媒によつてもたらされる触媒効果が、担持オスミウムによるものであつて、反応混合物中の担持されていないオスミウム種によるものではないことを示すものである。

したがつて、実施例9を繰り返し、反応混合物

を通過して担持触媒を除去する。得られた母液を分析すると、イソブチレングリコール 8.6 mM を含んでいることがわかる。母液を -5°C まで冷却し、この冷却溶液にイソブテンを吹き込み、5.2 g だけ重量を増加させる。この溶液に、1.5 g NaI 水溶液 1.0 g、70% トーブチルヒドロペーオキシド水溶液 1.28 g を加える。オスミウム源は加えない。室温で一晩攪拌した後、室温でイソブテンを排出する。この溶液は、反応初期にはじめから存在した量以上のイソブチレングリコールを含んでいないことがわかる。したがって担持されずに溶解しているオスミウム含有触媒は、実施例 9 で回収された母液中には存在しないこと、実施例 9 のグリコール生成は担持触媒によつて触媒されたものである、と結論される。

実施 例 番号	触 媒	支持体	担持触媒の 量 (g)	担持 触媒量 (%)	酸 化 剤		オレフィン		助 触 媒		溶 媒		反 応 条 件		収 率 (%)	ジオール の選択 率 (%)	備 考
					種類	量 (g)	種類	量 (g)	種類	量 (g)	種類	量 (g)	温度 (°C)	時間			
6	$\text{Os}(\text{CO})_4$	Al_2O_3	4	15.0	TBHPA 90%	10 g	エチレン	7.00 P = 1 g (49.2 kg/mol)	なし		TBA	40.98	70	50分	100	50	助触媒不使用
7	$\text{Os}(\text{CO})_4$	Al_2O_3	1	0.03	TBHPA 90%	2.0	1-オクテン	4.43 g	NaI	0.03 g	TBA	20.0	26	12時間	100	84	
8	$\text{Os}(\text{CO})_4$	Al_2O_3	2	0.2	"	"	"	"	NaI	0.03 g	TBA	20.0	26	12時間	100	51	3,5-ヘクトール生成
9	Os	Al_2O_3	5 C	0.5	TBHPW 70%	1.28 g	イソブテン	5.92 g	NaI	0.1 mM	TBA	32.0	26	18-20 時間	100	93	
10	"	"	"	"	"	"	"	"	NaOH	"	"	"	26	"	100	84	助触媒の
11	"	"	"	"	"	"	"	"	NaO_2CCH_3	"	"	"	26	"	100	50	種類を変えた
12	"	"	"	"	"	"	"	"	なし	なし	"	"	26	"	100	23	
13	実施例 9 から回収し たもの	"	"	"	TBHPW 70%	1.28	イソブテン	5.92 g	なし	なし	TBA	32.0	26	50分	100	31	実施例 9 から再精 製した母液触媒は 吸着コロコロイオン を含んでいなかった。
14	"	"	"	"	"	"	"	5.92 g	NaI	0.015 g	TBA	32.0	"	"	100	79	この実施例は助触 媒存在下に担持触 媒が再使用できる ことを示している。

表 1 つづき

実施 例 番号	触 媒	支持体	担持触媒の 製造実施例ま たは入手経路	担持 触媒量 (%)	酸 化 剤		オレフィン		助 触 媒		溶 媒		反応条件		担持 触媒 の 交換 率 (%)	ジョール の選択 率 (%)	備 考
					種類	量(g)	種類	量	種類	量	種類	量(g)	温度(℃)	時間			
15	O ₂	Al ₂ O ₃	5c	0.32	TBHPA	8.0	インブテン	23.7g	NaI	0.6g	TBA	163.2	26	18-20時間	100	70	実施例16-19 は担持触媒床から の反応混合物を逐 続再循環使用する。
					90%												
16	O ₂	炭 素	5a	5	TBHPA	10	エチレン	700	NaI	0.15g	TBA	40.83	70℃	65分	100	36	
					90%			Paig (49.2g/100cc)									
17	O ₂	SiO ₂	5b	5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	95分	100	59	
18	O ₂ (CO) ₁	Al ₂ O ₃	3	10	"	"	"	"	"	"	"	"	"	30分	100	58	
19	O ₂ (CO) ₁	Al ₂ O ₃	4	15	"	"	"	"	"	"	"	"	"	120分	100	71	
20	O ₂ (CO) ₁	Al ₂ O ₃	3	10	"	"	"	"	"	"	"	"	"	35分	100	65	実施例18からの 担持触媒の第1回 目の再使用。
21	"	"	3	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	60分	100	56	" 第2回目

表 1 つづき

実施 例 番号	触 媒	支持体	担持触媒の 製造実施例ま たは入手経路	担持 触媒量 (%)	酸 化 剤		オレフィン		助 触 媒		溶 媒		反応条件		担持 触媒 の 交換 率 (%)	ジョール の選択 率 (%)	備 考
					種類	量(g)	種類	量	種類	量	種類	量(g)	温度(℃)	時間			
22	O ₂ (CO) ₁	Al ₂ O ₃	3	10	TBHPA	10	エチレン	700	NaI	0.15g	TBA	40.83	70℃	60分	100	64	第3回目
					90%			Paig (49.2g/100cc)									
23	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	80分	100	63	第4回目
24	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	75分	100	65	第5回目
25	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	80分	100	67	第6回目
26	O ₂	IRA- 400(I ⁻)	26	1.005	TBHPW	1.28	インブテン	5.92g	I ⁻	2.3 meq/g 樹脂	TBA	32.19	26	18-20時間	100	93	実施例26と27 において、樹脂支 持体は触媒と助触 媒ヘラジドイオン を含んでいる。
27	O ₂	IRA- 400(Br ⁻)	27	1.005	"	"	"	"	Br ⁻	2.2 meq/g 樹脂	"	"	"	"	100	20	
28	"	IRA- 400(I ⁻)	26	"	"	"	"	"	I ⁻	2.3 meq/g 樹脂	"	32	"	"	100	92	実施例28-30 では、実施例26か らの担持触媒を逐 続的に使用する。
29	"	"	26	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	100	95	
30	"	"	26	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	100	94	

TBHPW= 1-ブチルヒドロペルオキシド/水
TBHPA= 1-ブチルヒドロペルオキシド/1-ブチルアルコール
TBA = 1-ブチルアルコール

本発明の原理、好ましい態様ならびに操作方法は上記説明の通りである。こゝに示されたものは限定的なものではなく例示的なものと考えられるべきものであるから、保護されるべき発明は上記特定の形態に限定されるものではない。本発明の精神から逸脱することなく当業者によつて多数の変形ならびに変更が可能である。

第1頁の続き

⑤Int. Cl.³
 /B 01 J 31/24

識別記号 庁内整理番号
 7059-4G

⑦発明者 リチャード・ジー・オースチン
 アメリカ合衆国ニュージャージー
 州リツジウッド・ウインドメ
 ア・アベニュー570

⑦発明者 ドナルド・エイ・ホワイト
 アメリカ合衆国ニュージャージー
 州マーワー・ステイト・スト
 リート15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11131

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J31/28, C07C45/62, C07C49/213, C07C67/343, C07C69/618, C07C69/757, C07C41/16, C07C43/215, C07C45/29, C07C47/232, C07C205/34, C07C201/12, C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus, JST7580

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-212291 A (Petroleum Energy Center), 24 August, 1993 (24.08.93), Claim 1; Par. Nos. [0013], [0028], [0046] (Family: none)	1-20
A	JP 8-325204 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 10 December, 1996 (10.12.96), Claims 1, 6; Par. Nos. [0011], [0019], [0046] (Family: none)	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 November, 2003 (17.11.03)

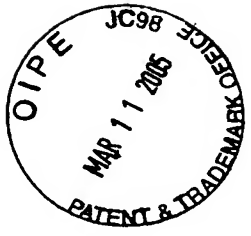
Date of mailing of the international search report
02 December, 2003 (02.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



This Page Blank (uspto)